

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS
ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne de gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTRELOT, sénateur, membre de l'Institut
ROUILLET, ing. dir. de la maison Christie; M. BOURGEOIS, répétiteur à l'École polytechnique

BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société entreprenante des chemins de fer de l'Etat
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; BOUTAN, ingénieur des mines

CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; AN. CARNOT, directeur des études de l'École des mines
CRARPIENTIER (Paul), ingénieur-chimiste expert, essayeur à la Monnaie

CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié; CLÉVEZ, prof. à l'Université d'Uppsala; CUMENGE, ingén. en chef des mines
CURIEL (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBRAY, membre de l'Institut
DERÉRAIN, membre de l'Institut, professeur au Muséum

DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Paris; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Inst. agronom.; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'Etat; DA FORCAND, docteur ès sciences
FUCHS, ing. en chef des Mines; GARNIER, professeur à la Faculté de médecine de Nancy

GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, libraire de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GODFROY, professeur à l'École des hautes-études; L. GRUNEBERG, inspecteur général des mines

Ch.-Er. GUINET, ancien élève et répétiteur à l'École polytechnique, professeur de chimie
GUNTZ, maître de confér. à la Fac. des sciences de Nancy; HENRIVAUX, directe. de la manuf. des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JUNGFLIESSCHE, prof. à l'École de pharmacie; KOLB, administr. de la Société des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des postes et téléphones, exam. à l'École polytechnique
LODIN, ing. en chef des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGUERITTE, prof. à la Faculté des sciences de Dijon

MARGUERITTE, pris. du conseil d'admis. de la compagnie paris. du gaz

MEUNIER (STANISLAS), aide-naturel au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.

MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique

MUNTZ, professeur, directeur des laboratoires à l'Institut agronomique; NIVOIT, prof., à l'École des ponts et chaussées.

OBIER, dir. de laboratoire de toxicologie à la préfecture de police; PABST, chimiste principal au laboratoire municipal

PARMENTIER, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier; PECHINET, direct. des usines des produits chim. du midi
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Louviers; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie

RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines

ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATILE, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFFEN, dir. de l'École de pharmacie de Nancy

SCRLCESING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, asso. ingén. des manuf. de l'Etat

TERREIL, aide-naturel au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille

URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres

VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale; VIOILLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon
VILLON, ingénier chimiste; WICKERSHEIMER, inspecteur en chef des mines, sto.

TOME X. — APPLICATIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

MATIÈRES COLORANTES

SÉRIE AROMATIQUE

ET SES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

1^{er} fascicule

Par M. Ch. GIRARD

Chef du Laboratoire municipal

Et M. A. PABST

Chimiste principal au même Laboratoire

PARIS
V^e CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSEES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES,

49, Quai des Augustins, 49.

— 1892 —



PRÉFACE

Le volume que nous offrons aujourd'hui aux lecteurs de l'Encyclopédie est consacré aux applications de la série aromatique et spécialement aux matières colorantes; il renferme l'étude des composés à noyau purement carboné. Le deuxième fascicule paru il y a dix ans, avait traité la série azofque : dans le troisième, nous étudierons les noyaux azotés et sulfurés et nous compléterons notre travail en comblant les lacunes inévitables dans un ouvrage relatif à une industrie en plein développement et dont les conquêtes se traduisent chaque mois par de nouvelles applications.

L'histoire scientifique des divers composés aromatiques, phénols, bases, acides, ayant été traitée dans les tomes VI, VII, VIII de l'Encyclopédie, nous avons limité notre cadre aux produits utilisés en industrie et en nous attachant à choisir, parmi leurs propriétés, celles qui pouvaient offrir un intérêt particulier, soit par la production de matières colorantes, soit par leurs réactions analytiques : nous avons spécialement insisté sur la notion des points de fusion, dont l'utilité est incontestable pour l'identification du corps et la détermination des isomères ; cette dernière question est de la plus haute importance dans l'étude des matières colorantes et dans bien des cas, elle fixe la valeur industrielle du produit, comme on en verra de nombreux cas dans les sulfodérivés du naphtol ou dans la série du triphénylméthane. Pour ne citer qu'un exemple, le triamidotriphénylméthane renfermant les trois groupes amidés en para, est rouge ; c'est la pararosaniline ; si l'un de ces trois groupes est en méta, on a un vert de la famille du vert malachite. C'est d'ailleurs cette question des isomères qui nous a obligés, contrairement

au plan de l'Encyclopédie, à écrire notre ouvrage dans la notation atomique, car le système des équivalents, suffisant pour l'étude de la chimie minérale, devient tout à fait impropre à exprimer les différences constatées entre les divers isomères, qui, en général, persistent malgré le changement de nature des substitutions et qui paraissent réellement dépendre du mode de groupement particulier des atomes dans la molécule ; toutefois, nous avons, autant qu'il nous a été possible, donné les formules brutes dans les deux notations, en distinguant les formules atomiques par les symboles barrés des éléments d'atomicité paire, ainsi que cela se pratiquait autrefois. Toutes les formules développées ou de constitution sont en notation atomique, et, cette convention étant arrêtée, nous nous sommes dispensés de barrer les lettres. Il nous a semblé utile d'exposer au préalable les principes de la notation atomique et du développement des formules de constitution, afin de rendre plus claires les notions sur les fonctions et sur l'influence réciproque des substitutions, conquêtes de ces dernières années et qui ont acquis une grande importance industrielle, en permettant de régulariser à volonté la production des divers isomères.

On pourra nous reprocher d'avoir omis la bibliographie ; nous ferons remarquer que les parties théoriques de l'Encyclopédie l'ont déjà donnée d'une manière fort complète et nous y renvoyons nos lecteurs pour ce qui concerne les travaux scientifiques proprement dits, en nous bornant à la citation des brevets qui sont la vraie bibliographie industrielle ; car, en dehors de quelques articles ou monographies, parus dans les journaux spéciaux et, en particulier, dans le *Moniteur scientifique*, de Quesneville, ou le *Polytechnisches Journal*, de Dingler, les seuls renseignements que nous trouvions sur les matières colorantes se trouvent dans les brevets ; nous ajouterons même que, dans certains cas, on ne les trouve que là et que plusieurs des brevets que nous décrivons, peuvent être regardés comme de véritables mémoires originaux. Nous n'avons pas voulu citer intégralement les textes des brevets, ce qui aurait inutilement augmenté l'étendue de notre volume en nous exposant à des redites et à des longueurs désespérantes ; du reste, le peu de chimistes intéressés à connaître le texte même des brevets et qui sont attachés à la fabrication des matières colorantes, en possèdent aussitôt leur apparition, les copies authentiques ou imprimées, et notre ouvrage n'a d'autre prétention, pour eux, que d'être un memento.

L'industrie des matières colorantes est d'origine essentiellement fran-

çaise : l'acide picrique a été fabriqué industriellement à Lyon, en 1849 ; puis viennent la rosolane, trouvée en Angleterre, en 1856, et la fuchsine, née en 1859, à Lyon, avec ses dérivés, le violet, le bleu et le vert ; enfin, en 1866, parut le violet de méthyle ou violet de Paris. Pendant la période de stupeur qui suivit la guerre de 1870, cette industrie s'est activement développée en Allemagne où elle a trouvé le terrain tout préparé avec un personnel tout nouveau de chimistes qui lui était nécessaire.

En France, l'impulsion prodigieuse qu'avait reçue l'industrie par le fait de la création des chemins de fer et à la suite des diverses expositions universelles, avait surtout profité à la mécanique ; notre École centrale, ce foyer de jeunes ingénieurs, qui par suite, reflète les tendances propres de l'industrie de chaque époque, était toute aux arts mécaniques et métallurgiques : la chimie était dédaignée.

C'est à M. Hofmann que l'Allemagne doit l'organisation de son enseignement chimique, qui a eu pour résultat l'extension si considérable de son industrie. D'abord professeur à Londres, il fut appelé à l'Université de Berlin. Le gouvernement prussien cherchait à développer l'enseignement supérieur, et M. Hofmann trouva pour ses idées le concours pécuniaire et moral le plus empressé. C'est alors que fut commencée, à Bonn, la construction des laboratoires dont nous avons donné la description dans le tome I de l'Encyclopédie, et qui fut le premier de ces Instituts chimiques dont sont aujourd'hui dotées les universités allemandes : le second en date est celui de Berlin. Peu après, en 1868, fut fondée la grande Société chimique Allemande, ayant son siège à Berlin.

Ces vigoureuses semaines portèrent bientôt leurs fruits. Déjà, avant 1870, la synthèse de l'alizarine avait mis hors de rang le nom de M. Graebe et fait la fortune de deux fabriques allemandes ; puis se sont montrées les eosines, les couleurs azoïques ; enfin, la synthèse de l'indigo est venue couronner la longue suite de recherches de M. Baeyer, l'éminent successeur de Liebig.

Le contraste est d'autant plus marqué que l'organisation de l'enseignement chimique est encore fort incomplète chez nous, car en dehors des laboratoires destinés à la préparation de la licence et aux manipulations des écoles spéciales, nous ne possédons aucun établissement d'instruction chimique supérieure, qui puisse former les jeunes chimistes pour l'industrie des matières colorantes. Nous devons cependant signaler la création à la Faculté des sciences de Nancy, sous la direction de M. Haller, d'un Institut chimique, fondé en s'inspirant comme modèle

des laboratoires d'Allemagne. Cet établissement formera en trois ans des chimistes pour l'industrie et nous avons vu avec plaisir figurer au programme de la troisième année, un cours sur les matières colorantes et la teinture.

En terminant, nous tenons à signaler les publications et les ouvrages qui nous ont particulièrement facilité notre tâche; outre les tableaux si complets des matières colorantes de G. Schulze et Julius, le grand ouvrage de G. Schulze sur la *Chimie du goudron de houille*, et la *Distillation du goudron*, de Lunge, nous ont fourni de précieux renseignements; et l'article de G. Wynne, du *Dictionary of applied Chemistry*, nous a été de la plus grande utilité pour le classement des dérivés de la naphthaline.

SÉRIE AROMATIQUE

SES APPLICATIONS INDUSTRIELLES

MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Par MM. Ch. GIRARD et A. PABST

MATIÈRES COLORANTES

On trouvera dans l'exposé de la notation atomique par M. Gaudin (tome I, 1^{er} fascicule, p. 69), un résumé succinct des bases de la théorie atomique et des objections qu'elle a soulevées; ceux de nos lecteurs qui seraient désireux d'approfondir cette question, liront avec fruit l'ouvrage que M. Grimaux a publié sur cette question (1). Nous rappellerons brièvement les principes fondamentaux de cette théorie et nous exposerons la notation et la classification des corps organiques et surtout de la série aromatique qui comprend la plupart des dérivés de la houille.

L'étude attentive des combinaisons chimiques a permis d'établir un certain nombre de lois qui portent les noms de Wenzel, Richter, Dalton, etc., et qui établissent que si un corps donne avec un autre corps plusieurs combinaisons définies, les proportions de l'un des corps combinés avec le même poids de l'autre seront entre elles dans des rapports simples. Gay-Lussac a étendu cette loi aux gaz et montré qu'il existe toujours un rapport simple entre les volumes de gaz qui se combinent entre eux, et entre la somme de leurs volumes et le volume occupé par le produit de leur combinaison.

Certains chimistes, au lieu d'envisager la matière comme divisible à l'infini, la considèrent comme formée par des particules infiniment petites, les plus petites qui puissent exister à l'état libre, et composées d'une masse matérielle ou molécule, entourée d'une enveloppe ou fluide particulier, l'éther, qui est susceptible de transmettre à cette masse les vibrations et les impressions calorifiques ou lumineuses. Cette masse ou molécule peut être homogène ou constituée par des éléments indivisibles, qui représentent les plus petites quantités de

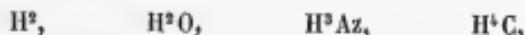
(1) Théories et notations chimiques; Paris, Dunod, 1884. Voyez aussi la *Théorie atomique*, par M. Wurtz, Paris, Germer-Bailliére, 1879.

matières pouvant entrer en combinaison ; ce sont les atomes. Dans quelques cas les atomes peuvent exister à l'état libre et constituer les molécules simples, mais généralement ils se groupent par deux, trois, quatre ou plus encore, et constituent des molécules plus ou moins complexes, suivant que les atomes sont de nature identique ou différente. Avogadro et Ampère, en appliquant ces idées à la loi de Gay-Lussac, ont émis l'hypothèse que des volumes égaux de gaz, à la même température et à la même pression, renferment un nombre égal de molécules, point de départ de l'hypothèse atomique.

Pour faciliter le calcul, on est convenu de doubler les densités gazeuses en les rapportant à deux volumes ; le poids ainsi trouvé représente le rapport du poids de la molécule gazeuse à celui de la molécule du gaz pris comme type, et dont la densité est représentée par 1. Si le type choisi est l'hydrogène, en représentant par 2 le poids de la molécule d'hydrogène, le poids d'un volume égal d'un autre gaz sera celui de la molécule correspondante.

Ce principe a servi de base aux calculs des mathématiciens, qui, en appliquant les principes tirés de la théorie mécanique des gaz, sont arrivés à jeter un certain jour sur la constitution de la molécule gazeuse ; mais il faut dire que nous ne savons encore rien de la nature et des propriétés de la molécule à l'état liquide ou solide.

Les molécules sont donc composées d'un certain nombre d'atomes, qui sont unis entre eux par une affinité spéciale, nommée l'atomicité. C'est à l'atomicité qu'on a rapporté les types de Gerhardt. On sait, en effet, que les volumes égaux d'hydrogène, de vapeur d'eau, d'ammoniaque et de gaz des marais, renferment respectivement



et que Gerhardt avait considéré ces corps comme les types de toutes les combinaisons chimiques.

Le type hydrogène



représente toutes les combinaisons des sels haloïdes, en remplaçant un atome d'hydrogène par du chlore, du brome, etc., et l'autre par un métal.

Le type eau



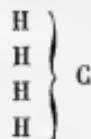
réunit tous les sels oxygénés, sulfurés, etc.

Le type ammoniaque



embrasse les combinaisons hydrogénées de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, et plus spécialement les bases organiques.

Enfin au type du gaz des marais, créé bien longtemps après,



on peut rapporter toute la chimie organique.

Jusqu'à présent il n'a pas été trouvé de combinaison d'hydrogène avec un autre corps dans lequel on trouve plus d'un atome de cet élément par rapport à un atome d'hydrogène ; on est donc amené à conclure que l'hydrogène possède la plus petite affinité connue, que son affinité ne peut satisfaire au plus qu'une affinité d'un autre atome, qu'il ne sature qu'une atomicité unique ; il est dit monoatomique.

L'atome d'oxygène se combinant dans la vapeur d'eau à deux atomes d'hydrogène, possède donc une affinité double de celle de l'hydrogène qui, étant la plus petite connue, est prise comme unité : il est appelé diatomique, et son affinité équivaut à deux atomicités.

Par le même raisonnement, l'azote sera triatomique et le carbone tétratomique.

Dans aucune des réactions effectuées jusqu'à ce jour, dans aucun produit naturel, on n'a pu trouver de composé renfermant plus de deux atomes d'hydrogène pour un d'oxygène ; trois atomes d'hydrogène pour un d'azote ; quatre atomes d'hydrogène pour un de carbone. On en conclut que par rapport à l'hydrogène, l'oxygène est diatomique, l'azote triatomique, le carbone tétratomique.

L'atomicité n'est pas une force de grandeur fixe et absolue pour chaque atome ; elle est variable avec la nature des différents atomes qui se combinent. Ainsi l'azote et l'hydrogène ne forment qu'une combinaison, l'ammoniaque, où l'azote est triatomique ; l'azote et l'oxygène forment un grand nombre de combinaisons, parmi lesquelles nous trouvons :

Le protoxyde d'azote	Az ² O
Le bioxyde d'azote.	AzO
L'anhydride azoteux	Az ² O ³
L'acide hypoazotique	AzO ²
L'anhydride azotique	Az ² O ⁵

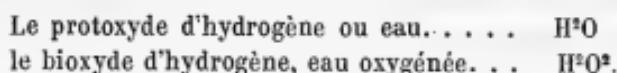
Si l'on envisage l'oxygène comme diatomique, ses deux affinités disponibles étant saturées ou satisfaites dans le protoxyde d'azote par deux atomes d'azote, l'azote doit donc être monoatomique ; dans le bioxyde d'azote, il est diatomique ; dans l'anhydride azoteux, il est triatomique ; tétratomique dans l'acide hypoazotique ; pentatomique dans l'anhydride azotique. L'azote aurait donc toutes les capacités de saturation depuis un jusqu'à cinq ? On explique ce fait en disant que les atomicités de l'azote se saturent réciproquement, jusqu'à ce qu'elles rencontrent une molécule d'un corps dont l'affinité pour l'azote soit supérieure à celle de l'azote pour lui-même ; dans ce cas, la décomposition interne se fait, suivie aussitôt de la combinaison des deux molécules, et il se forme un nouveau com-

posé dont les atomicités sont mieux satisfaites, si elles ne le sont pas entièrement les unes vis-à-vis des autres. Ainsi l'acide azoteux absorbe avidement l'oxygène pour donner l'acide azotique.

Mais deux corps font exception à ce tableau, ce sont le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique. Pour ce dernier, on a montré que la formule AzO^2 n'exprimait sa composition qu'à une assez haute température, et qu'aux environs de son point d'ébullition sa densité correspondait plutôt à la formule Az^2O^4 , ce qui en ferait un nitrosoyle AzO^3-AzO ; plusieurs faits viennent à l'appui de cette interprétation; mais pour le bioxyde d'azote l'anomalie est restée jusqu'ici entière et inexplicable; ajoutons que c'est la seule que l'on ait rencontrée jusqu'ici; et que l'on nous permette de dire que ce n'est pas pour une exception qu'il faut rejeter une règle qui s'applique sans défaillance à un nombre énorme de combinaisons. La théorie atomique a produit trop d'utiles résultats et résolu trop de problèmes difficiles pour qu'il soit permis de la rejeter avec ingratitudine; l'outil ne peut pas être taxé de mauvais parce qu'il ne s'applique pas à un cas isolé, car la raison de ce fait ne peut manquer de se trouver en perfectionnant l'instrument.

Nous renverrons à la notice de M. Gaudin pour la classification des éléments suivant leur atomicité (p. 96 et suiv.), et nous tirerons de ces considérations la conclusion que l'atomicité d'un corps est une force variable suivant la nature des éléments qui lui sont combinés. Le composé peut être saturé vis-à-vis de certains réactifs et se combiner à d'autres. Ainsi l'ammoniaque est stable vis-à-vis de l'oxygène et de l'hydrogène, et elle peut encore fixer les éléments de l'acide chlorhydrique ou d'autres acides en donnant des sels, dans lesquels l'azote est incontestablement pentatomique, ce qui est démontré par l'étude de ses substitutions organiques.

Prenons encore un exemple dans la chimie minérale. L'oxygène et l'hydrogène forment deux combinaisons :



La constitution du premier corps est très simple, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, l'oxygène diautomique saturé par deux atomes d'hydrogène monoatomique. Mais dans le second, elle ne peut être que $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, si l'on veut satisfaire le jeu normal des affinités; on peut grouper ces quatre atomes d'une autre façon, par exemple $\text{H}-\text{O}-\text{H}=\text{O}$, ce qui ferait l'hydrogène triatomique, chose imprévue et inouïe en chimie. Mais dans cette formule $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, les deux atomes d'oxygène échangent entre eux une affinité, l'autre étant saturée par l'hydrogène. Nous trouvons ici un exemple de cette faculté qu'ont les atomes polyatomiques de se saturer entre eux en formant des chaînes homogènes dont les affinités restantes sont satisfaites par d'autres éléments.

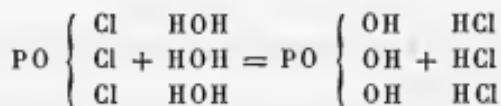
Dans les tableaux de M. Gaudin, on voit que les formules atomiques sont données de deux manières: avec la somme des éléments constituants, et d'autre part développées, sous la rubrique *formules de constitution*. Expliquons ce qu'on appelle une formule développée.

La formule développée montre par un schéma de convention la structure de

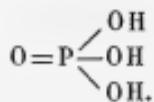
la molécule et les relations réciproques des atomes qui le constituent. Ainsi prenons pour exemple les acides du phosphore. Le phosphore forme avec l'oxygène cinq acides :

- L'acide hypophosphoreux PH^3O^2 , monobasique.
- L'acide phosphoreux PH^3O^3 , bibasique.
- L'acide phosphorique PH^3O^4 , tribasique.
- L'acide pyrophosphorique $\text{P}^2\text{H}^4\text{O}^7$, tétrabasique.
- L'acide métaphosphorique PH_2O^3 , monobasique.

Il est généralement admis que la basicité des acides oxygénés, se détermine par le nombre d'oxhydryles ou de résidus OH qu'ils renferment. Ainsi l'acide azotique AzO^2OH est monobasique, l'acide sulfurique $\text{SO}^2(\text{OH}^2)$ est bibasique. L'acide phosphorique, tribasique, est donc $\text{PO}(\text{OH})^3$. Cette formule est en relation directe avec celles du perchlorure et de l'oxychlorure de phosphore POCl^3 dont il dérive directement :

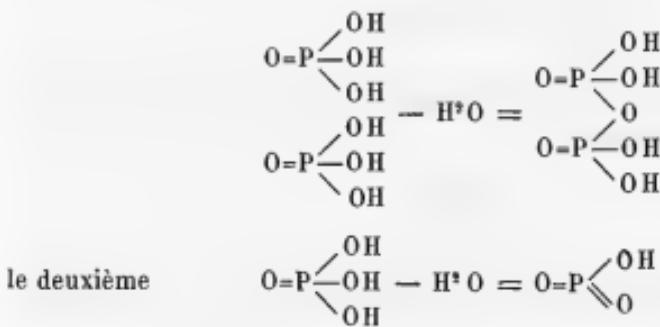


d'un autre côté on sait que le phosphore est triatomique ou pentatomique : la formule



convient donc parfaitement.

Les acides pyrophosphorique et métaphosphorique sont ses anhydrides. Le premier a pour formule :



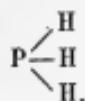
Le nombre d'oxhydryles restants indique la basicité de l'acide, c'est-à-dire le nombre d'atomes de métaux monoatomiques susceptibles de remplacer l'hydrogène pour former des sels.

La formule de l'acide phosphoreux PO^3H^3 est susceptible de deux interprétations :

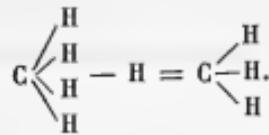


Sachant que l'acide phosphoreux est bibasique, nous serions portés à choisir la seconde. Mais d'autres raisons plus probantes forcent à rejeter la première formule; elles s'appuient sur l'étude des combinaisons organiques du phosphore.

L'hydrogène phosphoré, analogue à l'ammoniaque, a pour formule PH_3 ou

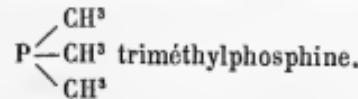


On peut remplacer ces atomes hydrogènes par des groupes méthyliques CH_3 , monoatomiques comme l'hydrogène, puisque, le carbone étant tétratomique, si l'on enlève au gaz des marais un atome d'hydrogène,

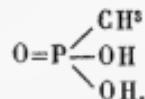


il restera une atomicité non satisfaite, et ce résidu (CH_3) fonctionnera comme un élément monoatomique.

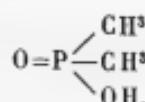
En effectuant cette substitution dans l'hydrogène phosphoré, on obtient successivement :



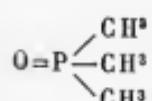
L'oxydation du premier de ces produits donne naissance à un acide, l'acide méthylphosphinique bibasique :



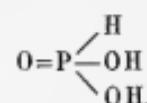
La diméthylphosphine donne l'acide diméthylphosphinique, monobasique :



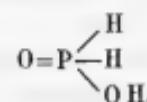
Enfin la triméthylphosphine donne l'oxyde de triméthylphosphine, corps indifférent aux acides et aux bases.



Or l'acide méthylphosphinique, bibasique comme l'acide phosphoreux, peut être envisagé comme son dérivé méthylé, et la constitution de l'acide phosphoreux sera exprimée par la formule



De même l'acide hypophosphoreux, correspondant à l'acide diméthylphosphinique, aura pour formule :



Avant de passer à l'étude de la notation en chimie organique, nous répondrons en quelques mots aux objections de M. Berthelot, reproduites par M. Gaudin, contre la théorie atomique. Il faut distinguer la notation atomique et l'hypothèse atomique ; celle-ci, on peut l'admettre ou la repousser, mais on ne la discute pas ; c'est un point de départ, comme toute autre hypothèse, celle par exemple des vibrations lumineuses ou de la théorie mécanique de la chaleur ; et de cette hypothèse préalablement admise, on déduit par le calcul mathématique, et à l'aide de données expérimentales, la théorie atomique dans l'état où elle est arrivée aujourd'hui ; mais la notation atomique est indépendante de la théorie ; elle indique sous un vocabulaire emprunté à la théorie et que l'on peut toujours modifier, des relations déduites des faits, et résume ou interprète des réactions absolues, matérielles, indiscutables. De l'aveu unanime, sans la notation atomique, la chimie organique n'aurait pu réaliser les progrès que nous constatons aujourd'hui ; aussi les objections qu'on oppose à cette manière de formuler sont-elles toujours tirées de la chimie minérale. M. Berthelot reproche à cette notation d'employer huit types d'équation pour exprimer la réaction d'un chlorure sur un azotate, tandis que la notation en équivalents n'en emploie qu'un. Mais sans affirmer que l'azotate de baryte soit formé sur le même type que l'azotate de soude, puisque le premier forme des sels doubles tout particuliers que le second ne peut engendrer, avant que la théorie atomique n'eût été inventée, et même qu'il ne fût question des types de Gerhardt, on avait été forcé de considérer l'acide sulfurique comme bibasique, l'acide phosphorique comme tribasique ; de sorte que pour exprimer, même en équivalents, la combinaison de la potasse avec les acides azotique, sulfurique, phosphorique et chlorhydrique, il y avait quatre types d'équation. Les sels de fer présentaient une anomalie pareille. La notation atomique n'a fait qu'étendre aux bases le privilège des acides, et même on voit que le changement n'a pas été si grand, puisque, même avant les idées révolutionnaires de Gerhardt, on avait pour les bases deux types d'équations, celui des sels d'or, de fer, d'alumine, etc., et le type habituel.

Le véritable avantage de la notation atomique, sa supériorité incontestable sur tout autre système, est d'avoir défini la tétratomicité du carbone et sa propriété de se souder à lui-même ; de ce jour, la chimie organique, au lieu d'être un ramassis de vieilles recettes alchimiques avec des radicaux encombrants, a

été éclaircie et débrouillée ; mais à la suite de ce progrès, est arrivé un inconvenient des plus graves, c'est que toute la jeune école chimique a cru, qu'on nous passe le mot, que c'était arrivé, et que les formules de constitution tracées sur le papier représentaient fidèlement les relations et la position des atomes dans l'espace. Là est le véritable danger de la notation atomique; voilà la source de l'illusion qui nous a valu, depuis quelques années, les figures schématiques contournées et les discussions étonnantes émises à propos de la constitution de la benzine, par exemple; et ces exagérations de calcul, qui pouvaient entraîner la chute de tout le système, proviennent uniquement de ce que l'on a confondu la notation avec la théorie, un symbolisme avec un fait, même pas l'ombre pour la proie, puisque ce sont deux choses absolument distinctes, et qu'il ne faut pas oublier que jusqu'ici la théorie atomique proprement dite n'est vraie que pour les gaz et vapeurs, et que nous ignorons absolument ce qui se passe entre les molécules, encore plus entre les atomes de composés solides et liquides.

Avant de passer à l'étude de la chimie organique, nous résumerons en quelques mots les principes déjà posés :

1° Les corps peuvent être considérés comme composés de molécules, parties les plus petites qui puissent exister à l'état de liberté; ces molécules sont composés d'atomes, parties les plus petites qui puissent entrer en combinaison. Dans quelques cas, zinc, mercure, etc., la molécule gazeuse ne renferme qu'un atome.

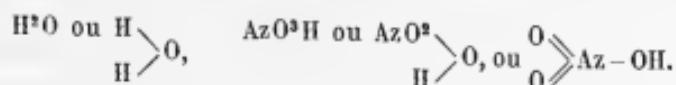
2° Les gaz dans des conditions identiques de volume, de température et de pression, renferment le même nombre de molécules. On convient de rapporter tous les poids moléculaires à deux volumes de vapeur.

3° Les atomes se combinent entre eux au moyen d'une force particulière, dite affinité ou atomicité, déterminée pour chacun d'eux et même variable suivant la nature des atomes qui se combinent.

4° Dans la molécule, les affinités des atomes sont en équilibre et se saturent réciproquement.

APPENDICE. — Des radicaux.

On donne le nom de radicaux à des groupements d'atomes dont les affinités réciproques ne sont pas satisfaites, qui, par conséquent, ne peuvent exister à l'état de liberté, et qui dans les molécules jouent le rôle de corps simples. Ainsi comparons l'eau et l'acide azotique; on peut envisager leurs formules comme ainsi constituées.



On voit que si dans l'acide azotique on isole par la pensée un groupement d'un atome d'azote avec deux atomes d'oxygène qui sont en relation directe et complète avec lui, le groupement (AzO^2) sera monoatomique, et tiendra la place d'un atome d'hydrogène; si dans la molécule d'eau on remplace un atome d'hydrogène par ce groupement, on aura l'acide azotique; si on remplace les

deux, on aura l'anhydride azotique $\text{AzO}^2 > \text{O}$. De même l'eau peut être envisagée comme formée d'hydrogène et d'un radical hypothétique nommé l'oxhydryle, OH : la potasse caustique comme une combinaison de potassium et oxydryle KOH ; l'acide sulfurique est formé de sulfuryle SO^2 et de deux oxhydryles $\text{SO}^2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$. L'oxhydryle étant monoatomique peut se remplacer par du chlore et donne ces composés HCl , AzO^2-Cl , $\text{K}-\text{Cl}$, $\text{SO}^2 < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$, $\text{SO}^2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix}$. On peut ajouter que les radicaux d'atomicité impaire ne peuvent exister, sauf peut-être le nitrosoyle qui est le bioxyde d'azote AzO , et l'azotyle qui est l'acide hypoazotique, AzO^2 : ces deux corps s'unissent avec la moitié de leur volume de chlore et donnent les gaz AzOCl et AzO^2Cl , qui avec l'eau régénèrent les acides nitreux et nitrique. Les radicaux diatomiques peuvent exister : SO^2 est l'acide sulfureux qui avec son volume de chlore donne SO^2Cl^2 , transformé par l'eau en acide sulfurique ; CO , l'oxyde de carbone, donne également COCl^2 , que la potasse absorbe en donnant du carbonate et du chlorure de potassium.

L'hypothèse des radicaux, émise pour les besoins de la chimie dualistique, et conservée par Gerhardt pour expliquer les substitutions dans ses types, n'a plus de raison d'être, en notation atomique, puisque l'on ne reconnaît plus de combinaisons binaires d'éléments électro-positifs avec des éléments électro-négatifs, mais bien des atomes qui se groupent en vertu de leurs affinités relatives, en donnant des molécules dans lesquelles nous ne pouvons plus distinguer que des éléments agissant synergiquement ; cependant pour la commodité du langage on a conservé la notion de radicaux appliqués à certains groupements d'atomes que l'on isole par la pensée de la molécule, comme on isole un des termes d'une équation ; ainsi, dans la même formule, on peut considérer successivement autant de radicaux qu'on peut grouper de différentes manières les atomes qui la composent ; mais il ne faut les envisager que comme des entités, des êtres de raison, et ne leur accorder aucune existence propre et indépendante de la molécule, laquelle entre en jeu toute entière dans les réactions chimiques.

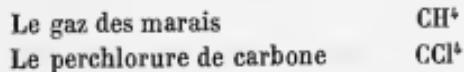
APPLICATION A LA CHIMIE ORGANIQUE

CARBURES GRAS

La chimie organique est la chimie du carbone et de ses combinaisons. Le caractère particulier du carbone, dans tous ses composés, est qu'il a toujours plus d'affinité pour lui-même que pour l'hydrogène ou tout autre corps, et qu'il tend toujours à échanger une atomicité avec un autre atome de carbone en formant un nouveau composé, dans lequel il faudra faire agir les forces les plus vives, les plus puissantes, afin de défaire cette liaison.

Série $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$. — Parmi les composés saturés du carbone, les plus simples

sont les combinaisons avec l'hydrogène et le chlore, savoir :



Entre les deux premiers on conçoit l'existence de trois intermédiaires et la série complète est ainsi formée :



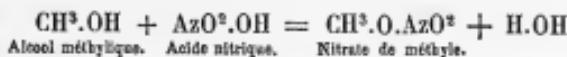
Si l'on écrit le second terme de la série, CH³Cl, de la manière suivante :



on voit qu'on peut envisager le groupe CH³ comme un de ces radicaux dont nous avons parlé ; la chimie dualistique lui avait donné le nom de méthyle. En faisant entrer le méthyle dans la molécule d'eau à la place d'un ou de deux atomes d'hydrogène, on aura les corps



Le second de ces corps peut s'écrire également CH³.OH, représentant le méthyle combiné à l'hydroxyle. Or, et c'est ici que l'utilité des radicaux paraît, l'hydrogène soudé ainsi à l'oxygène, l'hydrogène de l'oxhydryle, jouit de propriétés particulières qu'il ne possède pas quand il est soudé à du carbone, par exemple ; il est susceptible d'être remplacé directement par un métal ou par un radical acide. Ainsi en traitant la molécule (CH³.OH) par du potassium, on aura (CH³.OK) et l'hydrogène remplacé sera expulsé ; de même l'acide nitrique échangera son radical AzO²⁻ contre cet hydrogène et il se formera de l'eau et un corps nouveau :



Mais ce radical CH³ monoatomique ne peut exister par lui-même, et si on enlève le chlore dans la molécule CH³Cl, un de ces résidus CH³ se soudera au

résidu voisin, et on aura la molécule nouvelle CH³-CH³ ou $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$, soit C²H⁶,

On sait que le potassium, dont la molécule est K², s'unit directement au chlore Cl², en donnant du chlorure de potassium :



Si le radical méthyle était effectivement analogue au potassium, comme semblent le prouver les réactions d'un grand nombre de ses dérivés, en traitant le corps CH³-CH³ par le chlore, on devrait avoir du chlorure de méthyle :



au lieu de chlorure de méthyle, il se forme de l'acide chlorhydrique et un nouveau corps :



et l'on obtient un gaz que l'on peut envisager comme du chlorure de méthyle dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par du méthyle :



Cet exemple montre bien que l'affinité du carbone pour le carbone a été plus grande que celle du carbone pour le chlore.

Le nouveau composé est la base et le type d'une série complète de corps, parallèle à la série méthylique, et le radical ($\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+$) ou (C_2H_5^+), appelé l'éthyle, peut se combiner à l'oxhydrile, en donnant le corps $\begin{array}{c} \text{CH}_3^+ \\ | \\ \text{CH}_2^+-\text{OH} \end{array}$ ou $\text{C}_2\text{H}_5^+-\text{OH}$, qui vis-à-vis du potassium ou de l'acide azotique se comportera comme le corps $\text{CH}_3^+\cdot\text{OH}$ en donnant $\text{C}_2\text{H}_5^+\text{OK}$ éthylate de potasse et $\text{C}_2\text{H}_5^+\cdot\text{O}\text{AzO}^-$ azotate d'éthyle.

En enlevant le chlore au chlorure d'éthyle, on a de même le nouveau dérivé $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+$, qui constitue un nouveau carbure, l'hydrure de butyle, auquel correspondent les dérivés $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+\text{Cl}$, chlorure de butyle, et $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_2^+\text{OH}$, alcool butylique; le radical butyle est donc $(\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+)'$ ou $(\text{C}_4\text{H}_9^+)'$.

Un mélange de chlorure d'éthyle et de chlorure de méthyle, en perdant le chlore, donne le composé $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+$, qui sera l'hydrure de propyle, auquel correspondent le dérivé chloré $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+\text{Cl}$ et le dérivé hydroxylé $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+\text{OH}$; le radical propyle est $(\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+)'$ ou $(\text{C}_3\text{H}_7^+)'$.

Nous avons donc la série suivante :

- $\text{CH}_3^+ \dots \dots \dots$ gaz des marais ou hydrure de méthyle;
- $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+ \dots \dots \dots$ hydrure d'éthyle;
- $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+ \dots \dots \dots$ hydrure de propyle;
- $\text{CH}_3^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_2^+-\text{CH}_3^+ \dots \dots \dots$ hydrure de butyle.

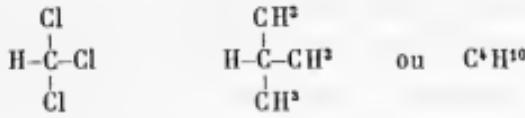
Par voie de substitution successive de chlore et de méthyle on pourrait pousser cette liste aussi loin que l'on voudrait; et l'on aurait ainsi une série de carbures dérivant les uns des autres, par des groupes méthyliques en plus ou en moins, et différant entre eux par un nombre plus ou moins grand de (CH_3^+) interposés entre les deux groupes CH_3^+ terminaux. C'est ce qu'on appelle une série homologue, et les propriétés chimiques des différents corps de la série sont très voisines, de cette sorte que si l'on connaît bien l'histoire chimique de l'un des termes, on peut prévoir celle de tous les autres.

Cette série porte le nom de *série normale*, et les hydrocarbures qui la composent sont dits *hydrocarbures normaux*.

Prenons de même le composé CH^2Cl^2 et remplaçons le chlore par des groupes méthyliques; nous aurons le carbure $\text{CII}^2(\text{CH}^3)^2$ qui peut s'écrire également $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^3$; nous l'avons déjà formé en partant du chlorure de méthyle; c'est l'hydrure de propyle, et ses dérivés rentrent dans la série des carbures normaux.

M. Hofmann, a proposé, pour les carbures normaux, une nomenclature suivant laquelle on ajouterait la terminaison *ane* à la syllabe principale du nom du radical; ainsi méthane, éthane, propane, butane, pentane, hexane, etc. Ces termes ne s'emploient plus guère que dans les mots composés, comme nous allons le voir plus loin.

Le corps CHCl^3 peut également remplacer ses atomes de chlore par des groupements méthyliques; on a ainsi un carbure qui représente le triméthyl-méthane



c'est en effet l'hydrure de méthyle ou méthane triméthylé.

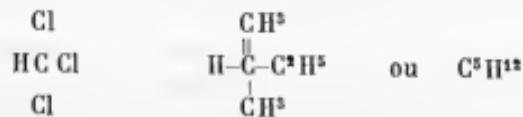
Mais nous avons déjà un carbure de même formule brute C^4H^{10} , c'est l'hydrure de butyle. Comparons les propriétés de chacun d'eux :

	Point d'ébullition.	Densité	Point d'ébullition du dérivé iodé dans le CH_3 .
Hydrure normal... au-dessous de — 18°		1,610	127
Triméthylméthane... — 17		1,604	121

Les constantes physiques, très voisines, offrent cependant des différences non négligeables. Nous avons donc deux corps composés des mêmes éléments, carbone et hydrogène, d'un nombre égal de chacun d'eux, 4 de carbone et 10 d'hydrogène, mais ces atomes sont groupés ensemble d'une manière différente; c'est ce que montre leur formule de constitution.

On appelle le résidu $[(\text{CH}^3)^2\text{CH}-\text{CH}^3]'$ isobutyle, et le carbure que nous venons de décrire hydrure d'isobutyle.

En substituant dans le corps CHCl^3 , au lieu du chlore, deux groupes méthyliques et un groupe éthylique, nous aurions le carbure :

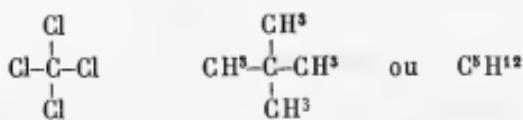


Ce carbure, l'éthyldiméthylméthane, est isomérique avec l'hydrure d'amyle normal; en effet, ce dernier a pour densité 0,636 et bout à 39°; son isomère, l'hydrure d'isoamyle ou éthyldiméthylméthane, a pour densité 0,628 et bout à 30°.

Nous avons, en continuant ces substitutions, une nouvelle série de carbures

isomériques des carbures normaux; on les distingue de ces derniers par le préfixe *iso*; ainsi, hydrure d'isobutyle, isopentane, etc.

On peut préparer une troisième série de carbures en partant du corps CCl_4 dont les quatre atomes du chlore seront remplacés par des radicaux hydrocarbonés. Ainsi avec le méthyle on aura le tétraméthylméthane



Ce nouveau carbure, isomérique avec le pentane et l'isopentane, cristallise à -20° et bout à $9^\circ,5$. Il forme donc un composé entièrement différent des deux autres, c'est le type d'une nouvelle série de carbures, à laquelle on a donné le préfixe de *pseudo*; c'est le pseudopentane. En appliquant les données précédentes, combien la théorie prévoit-elle d'isomères renfermant C^6H^{14} , c'est-à-dire d'homologues immédiatement supérieurs de ces trois hydrures d'amyle?

Nous avons d'abord l'*hexane normal*, $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3$, de densité 0,688 et bouillant à $71^\circ,5$.

Les isohexanes sont au nombre de trois :

L'*éthylisobutyle* $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3 \\ | \\ \text{Isobutyle.} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{Ethyle.} \end{array}$ densité 0,701, bout à 62° .

Le *tétraméthyléthane symétrique* $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}^3-\text{CH}^3 \\ | \\ \text{Ethane.} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$, densité 0,677, bt à 58° .

Le *diéthyléthane dyssymétrique* $\begin{array}{c} \text{CH}^3-\text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^3-\text{CH}^2 \\ | \\ \text{Ethyle.} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \\ | \\ \text{Ethane.} \end{array}$ bouillant vers 60° .

Enfin, il y a un pseudohexane, qui est

L'*éthyltriméthyléthane* $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{C}-\text{CH}^3 \\ | \\ \text{Ethyle.} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$, qui bout à 45° .

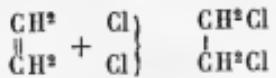
Remarquons que les hydrocarbures naturels, que l'on extrait du pétrole, sont presque tous de la série normale.

Tous les corps que nous venons de passer en revue possèdent leurs atomicités satisfaites; mélangés au chlore, ils ne donnent que des produits de substitution; soit n le nombre d'atomes de carbone qui les forme, leur formule sera $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$.

Série C^nH^{2n} . Dans l'hydrure d'éthyle $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$, enlevons deux atomes d'hydrogène; nous aurons $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array}$, qui aura une atomicité de chaque carbone vacante; ces deux atomicités se satureront réciproquement, et le carbure nouveau aura pour constitution :



Si ce carbure rencontre une molécule de chlore ou de brome, il se combinera directement avec elle, en bouchant ses trous ou ses affinités vacantes, car le carbone, qui échange si énergiquement une atomicité avec une autre carbone, en échangera bien moins volontiers une seconde avec ce même atome ; et on aura alors le composé chloré



dans lequel on peut remplacer les deux atomes de chlore par deux oxhydryles pour avoir le dérivé $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{array}$ ou glycol.

Le carbure $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ || \\ \text{CH}^2 \end{array}$ se nomme l'éthylène, et est le type d'une série nouvelle dite des carbures diatomiques ou non saturés, puisqu'il peut fixer directement deux atomicités sans détruire la molécule.

En remplaçant l'hydrogène par un radical hydrocarboné, on obtient les homologues de l'éthylène. Ainsi l'on a :

Méthyléthylène.	$\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}^2$, propylène;
Éthyléthylène.	$\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2$, butylène normal;
Diméthyléthylène symétrique. . . .	$\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$, butylène non normal;
" dyssymétrique. . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}^2 \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array}$, isobutylène;
Propyléthylène.	$\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2$, amylène normal;
Triméthyléthylène.	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array}$;
Méthyléthyléthylène symétrique. . . .	$\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^3$;
" dyssymétrique. . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}^3-\text{CH}^2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}^2 \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 \end{array}$, etc.

Tous ces carbures dérivent par substitution de l'éthylène, et on n'a pu jusqu'ici préparer de carbure de formule comme celle : $\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2 \end{array}$, qui en ferait

un isomètre du propylène. Ils ont pour formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$, et on ne connaît aucun carbure isomère non dérivé par substitution de l'éthylène.

Série $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$. — Enfin à l'éthylène on peut encore enlever deux atomes d'hydrogène et préparer un nouveau carbure, l'acétylène :



Dans ce cas, les atomes de carbone échangent entre eux trois atomicités. La formule générale de l'acétylène et de ses dérivés est $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$. Ils ont pour isomères des carbures qui renferment deux noyaux éthyléniques, et qui, dérivant d'un carbure normal renfermant au moins trois atomes de carbone, ne possèdent que deux soudures doubles entre les atomes de carbone; tandis que l'acétylène et ses homologues possèdent une soudure triple.

Les homologues de l'acétylène se divisent en deux classes : ceux qui ne renferment plus de groupe CH, les deux atomes d'hydrogène étant substitués, et ceux qui en renferment encore un. Cet atome d'hydrogène a la propriété spéciale de pouvoir être remplacé par de l'argent ou un résidu —Cu—Cu—OH, en donnant des composés métalliques caractéristiques.

L'acétylène $\text{CH}\equiv\text{CH}$ donne ainsi un précipité rouge de sang dans les solutions de chlorure cuivreux ammoniacal, et l'action d'un acide le régénère de cette combinaison. Il se combine au brome en donnant deux produits d'addition, un

bibromure $\begin{array}{c} \text{CH Br} \\ \parallel \\ \text{CH Br} \end{array}$ et un tétrabromure saturé $\begin{array}{c} \text{CH Br}^2 \\ | \\ \text{CH Br}^2 \end{array}$.

L'allylène est le méthylacétylène $\text{CH}^3-\text{C}\equiv\text{CH}$. Il donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité jaune serin caractéristique, et avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité blanc ($\text{C}^3\text{H}^3\text{Ag}$). Avec le brome il donne également un tétrabromure et un bibromure.

L'allylène a un isomère, l'allène, dont la formule probable est $\text{CH}^2=\text{C}=\text{CH}^2$.

Le crotonylène C^4H^6 donne un tétrabromure ; sa constitution est encore inconnue, mais pourrait bien être $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}^2$, ce qui en ferait un carbure diéthylénique. Son isomère, l'éthylacétylène, $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{C}\equiv\text{CH}$, renfermant un hydrogène acétylénique, donne une combinaison cuivreuse jaune.

Le valérylène C^5H^8 paraît être $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C}=\text{C}=\text{CH}^2$ ou diméthylallène. Son isomère, l'isopropylacétylène $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, donne une combinaison cuivreuse jaune.

La constitution de l'hexoylène C^6H^{10} n'est pas connue. Son isomère, le diallyle $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2$, ne donne pas de combinaison métallique, étant diéthylénique.

Ainsi dans la série $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ nous trouvons deux sortes de carbures : ceux qui dérivent de l'acétylène, renfermant un noyau $-\text{C}\equiv\text{C}-$, et ceux qui renferment deux noyaux éthyléniques.

Nous avons donc jusqu'ici trois séries de carbures, desquels dérivent par substitution tous les corps qui constituent la série dite grasse.

Série saturée : $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$.

Série diatomique : C^nH^{2n} , comprenant les dérivés de l'éthylène.

Série tétratomique : $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$, se divisant en homologue de l'acétylène et en carbures diéthyléniques.

On peut ajouter :

Série hexatomique : $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}$; dont on ne connaît qu'un seul représentant, le valylène C^5H^6 .

Série octoatomique, $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$, à laquelle correspond le dipropargyle C^6H^6 , isomérique avec la benzine, et qui a pour formule :

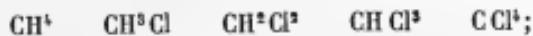


renfermant deux $\text{CH}\equiv$ acétylénique ; il se combine à l'oxyde de cuivre en donnant un corps jaune, et donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité rose noirissant à la lumière.

Nous allons montrer comment se forment par substitution les dérivés de ces carbures, avant d'étudier les séries moins hydrogénées, qui ont pour base le noyau benzénique; ce noyau est formé d'une manière toute différente des carbures précédents, ce qui donne à ses dérivés une physionomie toute particulière.

FONCTIONS EN SÉRIE GRASSE

Nous avons vu que, entre le gaz des marais et le perchlorure de carbone, on avait une série ainsi constituée :

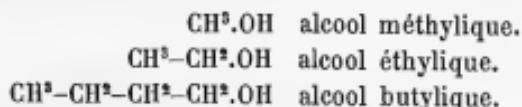


et nous avons construit la formule de tous les carbures en remplaçant les atomes de chlore par des groupes méthyliques. En échangeant le chlore contre des radicaux non hydrocarbonés, on peut également (1) obtenir tous les composés organiques de la série grasse.

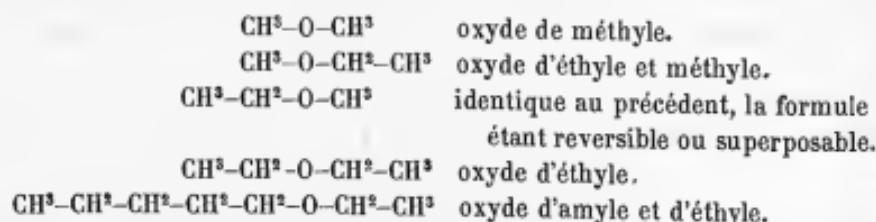
Dérivés du type CH^4 . Le gaz des marais est l'origine de tous les carbures saturés, ainsi que nous l'avons démontré. En substituant à l'hydrogène des groupes hydrocarbonés : méthyle, éthyle, etc., on réalise la synthèse des carbures de formule $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$. Ainsi nous pouvons considérer le type CH^4 comme celui des carbures saturés, et le symbole H nous représentera soit de l'hydrogène, soit un radical hydrocarboné équivalent, méthyle, éthyle, amyle, etc.

Dérivés du type CH^3Cl . Le corps CH^3Cl est, comme nous l'avons dit plus haut, le chlorure de méthyle. En échangeant ce chlore contre du brome, de l'iode, du fluor, on aura les bromure, iodure, fluorure de méthyle. Si H est remplacé par un radical hydrocarboné, du méthyle, par exemple, on aura $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{Cl}$, chlorure d'éthyle; par du propyle, on aura $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{Cl}$, le chlorure de butyle, etc.

Nous avons donc une série de dérivés chlorés, bromés ou iodés de ces carbures. On peut également remplacer le chlore par l'oxhydryle OH; on aura ainsi :



Mais l'oxhydryle renferme un atome d'hydrogène que peuvent remplacer des groupements hydrocarbonés. Essayons cette substitution :



(1) Nous empruntons l'idée ingénieuse de cette classification à M. G. Salet, qui l'a exposée dans une conférence faite au laboratoire de M. Wurtz, le 6 juin 1877.

Enfin au lieu d'un groupement hydrocarboné nous pourrions essayer de mettre un radical acide, tel que AzO^2 azotyle, ou le résidu sulfurique (SO^2OH).

$\text{CH}^3\text{.O-AzO}^2$	nitrate de méthyle.
$\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{.O. AzO}^2$	nitrate d'éthyle.
$\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-O. AzO}$	nitrite d'éthyle.
$\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-O-SO}^2\text{-OH}$	acide sulfovinylique encore acide et salifiable par l'oxhydryle qu'il renferme.

Ainsi nous connaissons quatre séries de composés dérivant des carbures.

1° Les dérivés chlorés, bromés, iodés, ou éthers haloïdes, inattaqués par la potasse caustique, mais pouvant échanger le chlore, brome, iodé, contre un groupement acide, et comparables aux chlorure, bromure, iodure de potassium.

2° Les alcools, qui, en présence des acides, échangent l'oxhydryle contre un groupement acide, comme le ferait la potasse caustique en donnant un sel; les alcools, traités par le potassium, dégagent l'hydrogène de l'oxhydryle qu'ils remplacent par le métal, ainsi :



Ces combinaisons sont comparables à la potasse caustique, et traitées par un acide, elles régénèrent l'alcool en donnant un sel de potasse:



3° Les éthers simples, oxydes des radicaux alcooliques, comparables à l'oxyde d'argent, de potassium anhydre, etc. L'acide iodhydrique les dédouble en un iodure et un alcool qu'il attaque à son tour pour former un autre iodure.



4° Et enfin les éthers composés qui sont de véritables sels d'acides oxygénés; traités par les alcalis, ils suivent la loi de Berthollet, en donnant un sel alcalin et de l'alcool (base plus faible) :



Nous avons donc pu remplacer l'hydrogène par un élément monoatomique, puis par un radical monoatomique renfermant un élément diatomique, l'oxygène. On peut aussi faire entrer dans les carbures des éléments triatomiques, dont deux affinités soient saturées, l'azote par exemple, à l'état de radical amidogène AzH^2 , ce qui donnera :



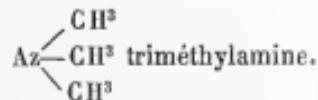
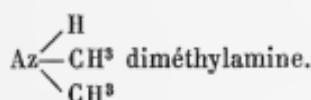
De même l'on aura



Ces nouveaux composés appartiennent à la classe des ammoniaques comparables. Leurs propriétés sont très voisines de l'ammoniaque, et elles forment des sels comparables en tout point aux sels ammonicaux.

Mais dans le groupe ammoniaque, $\text{Az} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{cases}$, il y a trois atomes d'hydrogène qui

sont équivalents, c'est-à-dire qu'aucun d'eux n'a d'affinité plus grande que les autres, et que, distribués symétriquement autour de l'atome d'azote, ils jouissent des mêmes propriétés. Or, on peut dire que le composé CH_3AzH_2 est tout autant de l'hydrure de méthyle CH_4 dans lequel on a substitué AzH_2 que de l'ammoniaque AzH_3 dans laquelle on a substitué du méthyle. S'il en est ainsi, puisqu'à un atome d'hydrogène nous avons substitué dans cette ammoniaque un groupe méthylique, on doit pouvoir remplacer deux H et même les trois H par des méthyles. On a ainsi :



et on peut même remplacer chaque H de l'ammoniaque par un radical différent, et préparer par exemple :



Ces bases, comme l'ammoniaque, se combinent intégralement aux acides pour former des sels. On sait que le chlorhydrate d'ammoniaque a pour formule AzH_4Cl , ou AzH_3HCl . Le chlorhydrate de triméthylamine est : $\text{Az}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$; le sulfate d'ammoniaque $\text{SO}_4^{2-} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{AzH}_3 \end{cases}$; celui de triméthylamine $\text{SO}_4^{2-} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{Az}(\text{CH}_3)_3 \end{cases}$.

Mais dans le chlorhydrate d'ammoniaque les quatre atomes d'hydrogène sont symétriques, puisque dans ce sel l'azote est pentatomique; on lui donne

pour formule $\text{Az} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{cases}$; c'est même à cause de cette anomalie apparente que l'on

considérait les sels ammoniacaux comme renfermant un radical métallique particulier, l'ammonium, comparable au potassium, et dont la formule ci-dessus représenterait le chlorure; si donc le chlorhydrate de triméthylamine

est $\text{Az} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{cases}$, on pourra remplacer ce quatrième atome d'hydrogène par du

méthyle, et on aura le chlorure de tétraméthylammonium $\text{Az} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{cases}$, qui se

prépare par la combinaison directe de la triméthylamine avec le chlorure de méthyle. Ce chlorure, traité par la potasse ou l'oxyde d'argent, remplace le chlore par l'oxhydryle et donne l'hydrate de tétraméthylammonium, base très puissante, mais non volatile, et décomposée par la distillation en triméthylamine et alcool méthylique; la chaleur détruit ainsi l'affinité supplémentaire qu'avait déployée l'atome d'azote.

L'hydrogène phosphoré, $\text{P} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, peut devenir le siège de substitutions semi-

blables et donner la monométhylphosphine, la diméthylphosphine, la triméthylphosphine, enfin l'hydrate de tétraméthylphosphonium, tous corps basiques.

L'hydrogène arsénier, $\text{As} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, donne la triméthylarsine AsCH_3 et l'hydrate CH_3

CH_3 de tétraméthylarsonium $(\text{CH}_3)_4\text{As} \cdot \text{OH}$; mais non la monométhylarsine et la diméthylarsine. L'arsenic se combine bien à un ou deux groupes méthyliques, mais ces composés sont par exception d'un ordre tout à fait différent.

L'atome d'arsenic, As, est, comme ceux d'azote et de phosphore, triatomique ou pentatomique. Si on satisfait une de ces affinités avec un groupe méthylique, on aura un radical $(\text{CH}_3)\text{As} =$ diatomique, qui exigera pour pouvoir exister en liberté deux atomes de chlore, de brome, d'iode, ou un atome d'oxygène, de soufre, diatomiques; on aura ainsi :

CH_3AsCl_2	bichlorure d'arséniuméthyle
CH_3AsBr_2	bibromure
CH_3AsI_2	biodure
CH_3AsO	oxyde
CH_3AsS	sulfure

Le bichlorure, ayant encore deux atomicités disponibles, peut fixer deux atomes de chlore (ou une molécule), et donner un tétrachlorure CH_3AsCl_4 , qui est instable, et que la chaleur décompose en détruisant les affinités supplémentaires de l'arsenic; ces atomes se groupent à nouveau, au moment de la démolition de l'édifice moléculaire, en suivant leurs affinités préférées, et il se forme du trichlorure d'arsenic et du chlorure de méthyle.



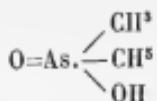
L'arsenic peut également se combiner à deux méthyles et donner un radical $(\text{CH}_3)_2\text{As} -$, monoatomique, qui est célèbre dans l'histoire chimique sous le nom de cacodyle, car c'est le premier radical organo-métallique, c'est-à-dire formé par l'union d'un métal avec un résidu carburé, dont la nature ait été nettement reconnue.

Le cacodyle, ou arsenidiméthyle, possède à l'état de liberté la formule $\text{As}^2(\text{CH}_3)^4$; il est spontanément inflammable au contact de l'air. Son oxyde $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ peut se transformer en chlorure $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$, que l'on peut également obtenir en traitant le cacodyle libre par le chlore :



Un excès de chlore se combine en formant trichlorure $(CH^3)^3As \equiv Cl^5$.

Avec les agents oxydants, l'oxyde de cacodyle donne l'acide cacodylique, analogue à l'acide diméthylphosphinique



Si nous envisageons maintenant un autre métal triatomique, le bismuth, nous trouvons qu'il forme deux séries de dérivés :

Le *bismuth triéthyle*, $(C^2H^5)^3Bi$, saturé, indifférent;

Le *bismuth éthyle*, $(C^2H^5)Bi=$, radical diatomique, n'existant qu'à l'état de bichlorure $C^2H^5BiCl^2$ ou d'oxyde $C^2H^5Bi=O$, susceptible de former des sels,

par exemple le sulfate $C^2H^5-Bi\left(\begin{array}{c} O \\ || \\ O \end{array}\right)SO_4^2-$ ou l'azotate $C^2H^5-Bi\left(\begin{array}{c} O.Az \\ || \\ O.Az \end{array}\right)O^2-$.

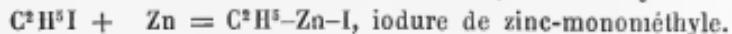
On peut de même combiner des groupes alcooliques à des métaux;

Le mercure donne deux dérivés :

Le mercure diméthyle. $Cl^3-Hg-CH^3$, saturé, indifférent;

Le mercure monométhyle. Cl^3-Hg , radical monoatomique.

Le zinc agit de même. Quand on fait agir l'iodeur d'éthyle sur le zinc, il se passe deux réactions simultanées :



Ce dernier par la distillation devrait se décomposer en iodure de zinc et zinc-éthyle,



mais la réaction se passe à une température où le zinc-éthyle est décomposé, et l'on recueille les produits engendrés par sa décomposition :



c'est-à-dire zinc, éthylène et hydrure d'éthyle.

L'étain tétratomique donne les dérivés suivants :

$(C^2H^5)^2-Sn=$, diatomique; $(C^2H^5)^2-Sn-Cl^2$, chlorure destannéthyle;

$(C^2H^5)^3-Sn-$, monoatomique; $(C^2H^5)^3-Sn-Cl$, chlorure des tannotriéthyle;

$(C^2H^5)^4-Sn$, neutre et indifférent; stannotétréthyle.

C'est par l'étude de ces combinaisons que M. Cahours avait pu établir la tétratomicité de l'étain.

Nous connaissons donc maintenant sept fonctions, ou modes de substitution et de réaction des dérivés organiques, ce sont :

1° Les carbures;

2° Les éthers haloïdes;

3° Les alcools; .

- 4° Les éthers simples;
- 5° Les éthers composés;
- 6° Les ammoniaques composés;
- 7° Les radicaux organométalliques;
- 8° Nous pouvons encore ajouter à cette liste une fonction nouvelle, celle des dérivés nitrés.

Quand on traite l'iode d'éthyle par le nitrite d'argent, il se produit un corps bouillant à 118 degrés, et dont la formule est $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}^2$, isomérique avec le nitrite d'éthyle que donne la réaction de l'acide azoteux sur l'alcool. Ce dernier a pour formule :



le premier se comporte comme un dérivé nitré de l'hydrure d'éthyle, aussi l'appelle-t-on *nitréthane*.



L'action de l'hydrogène naissant est tout à fait différente sur les deux isomères; avec le nitrite d'éthyle on a de l'alcool et de l'ammoniaque :

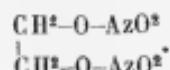
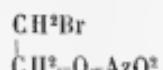
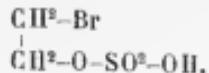


Le nitréthane donne l'éthylamine :

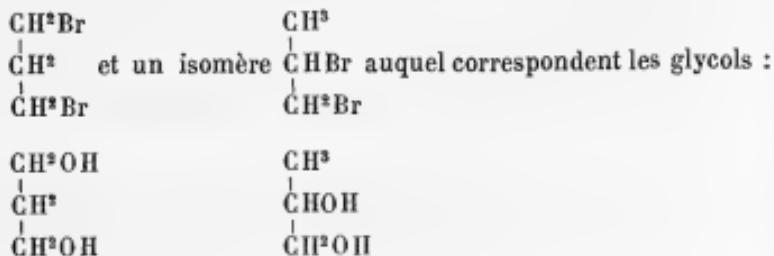


Enfin le nitrite d'éthyle est un éther composé, tandis que le nitréthane est un véritable dérivé nitré de la série grasse, et qui possède par cela même des propriétés sur lesquelles nous reviendrons à propos de l'influence réciproque des groupements dans la molécule.

Tous ces types peuvent exister plusieurs fois dans une molécule; ainsi dans l'hydrure d'éthyle, substituons dans les deux groupes méthyle du brome, nous aurons un corps qui sera deux fois éther haloïde $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Br} \\ | \\ \text{CH}^2\text{Br} \end{matrix}$, et qui sera identique avec le produit de fixation du brome sur l'éthylène, ou bromure d'éthylène. Dans ce dérivé, on pourra remplacer les deux atomes de brome par de l'oxhydrile et avoir le dérivé $\begin{matrix} \text{CH}^2-\text{O}\text{H} \\ | \\ \text{CH}^2-\text{OH} \end{matrix}$ qui est le *glycol*; mais on pourra aussi n'en remplacer qu'un, et on aura $\begin{matrix} \text{CH}^2-\text{Br} \\ | \\ \text{CH}^2-\text{OH} \end{matrix}$ qui est l'éther monobromhydrique du glycol. On aura de même les éthers composés du glycol; ainsi :



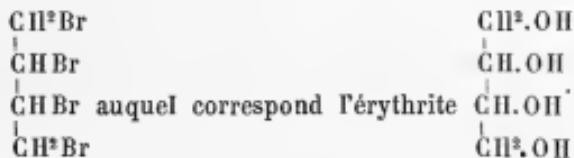
Avec l'hydrure de propyle on aura, en introduisant deux substitutions :



Avec trois substitutions, on obtient un dérivé tribromé :



Avec l'hydrure de butyle normal, on aurait en substituant quatre atomes de brome :

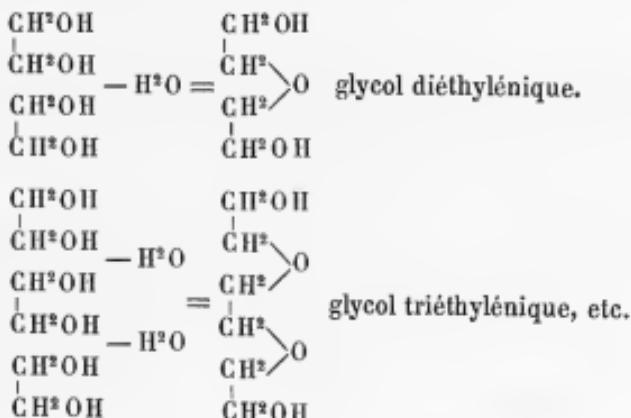


Enfin de l'hydrure d'hexyle dérive semblablement la mannite $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. De tous ces alcools on peut obtenir des composés substitués remplissant les différentes fonctions que nous avons passées en revue, éthers haloïdes ou composés, amines, etc. Le glycol en sa qualité d'alcool diatomique, peut fournir deux sortes d'éthers simples ou anhydrides :

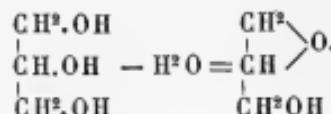
1^e L'oxyde d'éthylène, qui est produit par la déshydratation d'une molécule de glycol :



2^e Les glycols polyéthyléniques résultant de la condensation de n molécules de glycol avec perte de $n-1$ molécules d'eau :



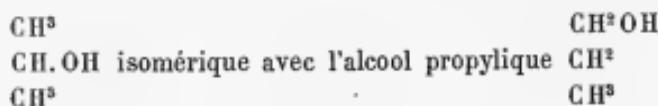
La glycérine donne de même un premier anhydride, le glycide :



puis des dérivés polyglycériques.

La mannite $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$ engendre de même la mannitane $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5$.

Dans la glycérine nous pouvons remplacer successivement les trois oxhydroxydes par de l'hydrogène et revenir à l'hydrure de propyle C^3H^8 . Si nous remplaçons seulement ceux des groupes $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, il nous restera :



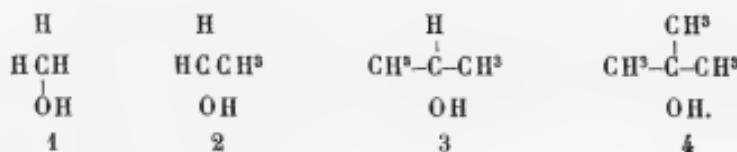
Ce nouvel alcool, l'alcool isopropylique, dérive également du type CH^3Cl , dans lequel on substitue deux groupes méthyliques à deux atomes d'hydrogène. Cet oxhydroyle est possible de toutes les transformations que nous avons passées en revue pour les alcools, et tous ses dérivés sont isomériques avec ceux des alcools précédents.

Si dans le corps CH^3Cl nous remplaçons cette fois les trois atomes d'hydrogène par du méthyle, nous aurons :



isomérique avec le chlorure de butyle, et qui sera encore le type d'une nouvelle classe d'alcools.

Nous avons alors les quatre types d'alcools suivants :



Le premier type est unique : c'est l'alcool méthylique.

Le deuxième type est celui de l'alcool éthylique ; en remplaçant le méthyle par un autre groupe hydrocarboné, on aura toute une série d'alcools doués de propriétés analogues : ce sont les alcools primaires.

Le troisième type est celui de l'alcool isopropylique et de ses homologues, qu'on range sous la dénomination d'alcools secondaires.

Enfin le quatrième type sera celui des alcools tertiaires ; on appelle généralement ce groupe $\equiv\text{C}.\text{OH}$ *carbinol*, et on désigne ces alcools en joignant ce mot au nom des radicaux qu'ils renferment ; ainsi le composé indiqué plus haut sera le triméthylcarbinol.

Appliquons ces nomenclatures aux alcools $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$, ou amyliques.

Nous avons vu que la théorie prévoyait trois hydrures d'amyle :

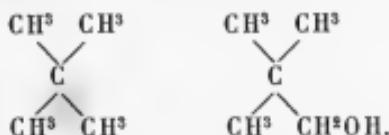
L'hydrure normal engendre :

	l'alcool primaire.	l'alcool α secondaire.	l'alcool β secondaire.
CH_3	CH_2OH	CH_3	CH_3
CH_2	CH_2	$\text{CH}.\text{OH}$	CH_2
CH_2	CH_2	CH_2	$\text{CH}.\text{OH}$
CH_2	CH_2	CH_3	CH_2
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
	bouillant à 137°	à 119°	à 116°

L'hydrure d'isoamyle fournit :

l'alcool de fermentation inactif.	l'alcool de fermentation actif.	le méthylisopropyl- carbinol.	l'éthyldimé- thylicarbinol.
$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	$\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$
$\diagdown \text{CH}$	$\diagdown \text{CH}$	$\diagdown \text{CH}$	$\diagdown \text{COH}$
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
CH_3	CH_2OH	CH_3	CH_3
	bouillant à 132°	à 127°	à 108°
			à 96°

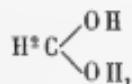
Enfin le tétraméthylméthane ne peut donner qu'un alcool :



On voit que, si ce sont des jeux de formules construites sur le papier, celles-ci présentent au moins une certaine apparence de vérité, puisque jusqu'ici la théorie indique l'existence de huit alcools seulement, qu'on les a obtenus, et qu'on n'a jamais pu en préparer d'autres.

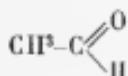
Dérivés du type CH_2Cl_2 . — De ce type sont exclus tous les alcools tertiaires ne renfermant qu'une atomicité disponible, les autres étant prises par des radicaux carbonés. Les alcools secondaires et primaires seuls pourront concourir à cette série.

En remplaçant les deux Cl par de l'oxhydryle, on aura le dérivé :



qui tend immédiatement à perdre de l'eau et à donner le corps CH_2O .

Le dérivé méthyllique ne peut exister que dans des conditions restreintes et mal connues ; il se polymérise habituellement et on a du trioxyméthylène $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Mais dans la série éthylique il a pour formule :



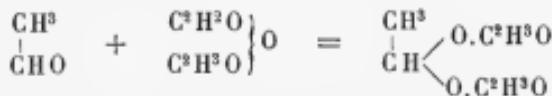
et porte le nom d'aldéhyde acétique.

Les aldéhydes dérivent des alcools par perte d'hydrogène :

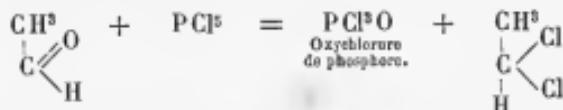


L'aldéhyde se combine aux acides anhydres en donnant des éthers.

Ainsi avec l'anhydride acétique on a :



à l'aide du perchlorure de phosphore, on peut échanger contre du chlore l'oxygène de l'aldéhyde, et revenir ainsi au type CH^3Cl^2



Ce corps, étant isomérique avec le chlorure d'éthylène, porte le nom de chlorure d'éthylidène.

L'ammoniaque se combine à l'aldéhyde; le produit paraît avoir pour formule $\text{CH}^3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{Az H}^2 \end{array}$.

On peut combiner aussi des radicaux oxéthyliques à l'aldéhyde, mais par voie détournée ; on connaît deux éthers simples ou mixtes ainsi préparés :

L'un est l'acétal, $\text{CH}^3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{OC}^3\text{H}^5 \\ | \\ \text{OC}^3\text{H}^5 \end{array}$.

L'autre est souvent appelé Wurtz et Frapolli, du nom des savants qui l'ont découvert : il correspond à une chloréthyline du glycol éthylidénique inconnu.

CH^3-CHO aldéhyde ; $\text{CH}^3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ glycol éthylidénique.

$\text{CH}^3\text{CH} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ | \\ \text{OC}^3\text{H}^5 \end{array}$ corps Wurtz et Frapolli.

Ajoutons que sa formule et ses propriétés l'identifient avec un dérivé monochloré de l'éther ou oxyde d'éthyle :

$\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}^3$ éther ;

$\text{CH}^3-\text{CHCl}-\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}^3$ éther monochloré ;

$\text{CH}^3-\text{CH}(\text{Cl})-\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}^3$ corps Wurtz et Frapolli.

On pourrait, dans la même nomenclature, nommer l'acétal la diéthyline, ou éther diéthylique, du même glycol. On a préparé également le diméthylacétal $\text{CH}^3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{OCH}^3 \\ | \\ \text{OCH}^3 \end{array}$.

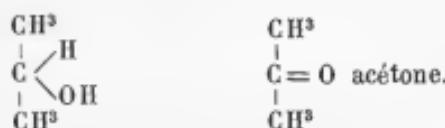
Si l'on n'a pu préparer jusqu'ici l'aldéhyde méthylique CH^3O , on connaît au moins plusieurs de ses dérivés, tels que le chlorure de méthyle chloré ou chlorure de méthylène CH^3Cl^2 , et le méthylal $\text{CH}^3 \begin{array}{l} \text{O.CH}^3 \\ | \\ \text{O.CH}^3 \end{array}$.

A chaque alcool primaire correspond une aldéhyde, ainsi :



Les aldéhydes sont donc caractérisés par un groupe $-\text{C}=\text{O}$. Ce groupe a une grande tendance à s'oxyder en échangeant l'hydrogène contre un oxhydryle (par exemple en réduisant le nitrate d'argent ammoniacal) ; il se forme un groupe $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ qui est caractéristique de la troisième fonction, du type, CH_3CHO .

Les alcools secondaires, contenant comme nous l'avons vu, un groupe CH_2OH combiné à deux radicaux carbonés, donnent par oxydation un groupe CO relié aux deux radicaux, et on a les acétones :



Les acétones ainsi obtenues, ne renfermant pas d'hydrogène voisin de l'oxygène, ne peuvent pas s'oxyder ultérieurement, à moins de briser et de dédoubler la molécule.

Avec le perchlorure de phosphore, on obtient des dérivés chlorés : ainsi l'acétone donne le méthyl chloracétol $\text{CH}_3\text{—C(Cl)}^2\text{—CH}_3$.

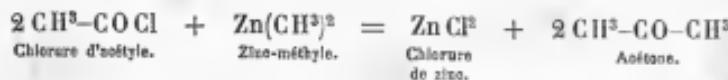
A chaque alcool secondaire correspond une acétone. Ainsi, dans la série hutylique, on ne connaît qu'un alcool secondaire et par conséquent qu'une acétone, le méthylpropionyle.

Dérivés du type CH_3Cl^3 . Dans ce type ne peuvent rentrer que les alcools primaires, puisqu'il est nécessaire d'avoir trois affinités disponibles dans le carbone attaqué, la quatrième étant prise par un radical hydrocarboné.

Le corps CHCl_3 est le chloroforme : c'est le premier terme d'une série homologue de dérivés trichlorés.

En remplaçant deux atomes de chlore par un atome équivalent d'oxygène, on aura une série $\text{H.C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} ^{\text{O}}$; le premier terme ne peut exister; mais on connaît le dérivé méthylé $\text{CH}_3\text{--COCl}$, qui est le chlorure d'acétyle, et ses homologues.

Les chlorures de ce genre, traités par les agents hydrogénants, échangent Cl contre H, et donnent une aldéhyde: avec un composé organo-métallique, ils cèdent le chlore au métal en s'appropriant le carbone, et fournissent des acétones,



Enfin par l'action de l'eau ils abandonnent le chlore contre un oxhydryle, et engendrent des acides :



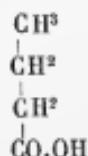
Le nouveau groupe $\text{—C}\begin{smallmatrix}\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH}\end{smallmatrix}$ est caractéristique des acides organiques.

Les alcools primaires seuls peuvent donner des acides.

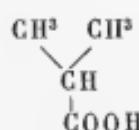
Le premier terme de la série des acides est l'acide formique HCO—OH .

Ensuite viennent, dans l'ordre d'homologie, l'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO.OH}$, puis l'acide propionique, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO.OH}$.

La série butyrique fournit deux alcools primaires et par conséquent deux acides :



Acide butyrique.



Acide isobutyrique.

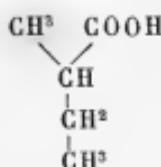
Dans la série amylique, nous trouvons quatre alcools primaires et quatre acides :



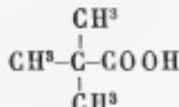
Acide valérique normal.



Acide valérique instatif.



Acide acétif.



Acide triméthylacétique.

Dérivés du type CCl_3 . Le perchlorure de carbone, traité par les alcalis, donne un

acide $\text{C}\begin{smallmatrix}\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ qui se déhydrate aussitôt et se transforme en acide carbonique CO_2 .

Résumé. — Ainsi les trois variétés d'alcool peuvent se différencier d'après leurs produits d'oxydation.

Alcool tertiaire, type $=\text{COH}$, puis dédoublement de la molécule.

Alcools secondaires $=\text{CHOH}$, acétones $=\text{CO}$, puis dédoublement de la molécule.

Alcools primaires : $-\text{CH}_2\text{OH}$, aldéhydes $-\text{COH}$, puis acides $-\text{COOH}$.

La même molécule peut renfermer non seulement deux ou plusieurs groupements de l'un des types que nous avons passé en revue, mais simultanément plusieurs types différents, ainsi :

Le glycol fournit par son oxydation :

Un acide-alcool	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix}$	l'acide glycolique.
Une aldéhyde double . . .	$\begin{matrix} \text{COH} \\ \\ \text{COH} \end{matrix}$	le glyoxal.
Un aldéhyde-acide	$\begin{matrix} \text{COH} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix}$	l'acide glyoxylique.
Un acide double	$\begin{matrix} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix}$	l'acide oxalique.

Des dérivés non saturés. Les carbures non saturés peuvent donner par voie substituée des alcools, des éthers, des bases, tout comme les carbures saturés. Ainsi le propylène



engendre l'alcool allylique



auquel correspondent des éthers simples et composés, une base, l'allylamine, un sulfure, le sulfure d'allyle ou essence d'ail; une aldéhyde, l'acroléine,



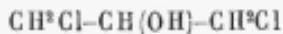
un acide, l'acide acrylique,



Tous ses dérivés, de même que le propylène, fixent du chlore, du bromé, de l'acide hypochloreux, etc. Ainsi l'alcool allylique et le chlore donnent la dichlorhydrine ou éther dichlorhydrique de la glycérine, bouillant à 182°.



tandis que la glycérine traitée par l'acide chlorhydrique produit un isomère :



qui bout à 174°.

Il est à remarquer qu'on n'a pu encore obtenir d'alcool secondaire ou tertiaire non saturé dans la série grasse. Tous ces dérivés sont des alcools primaires auxquels correspondent des acides.

Ainsi, nous avons vu qu'il existe trois butylènes, renfermant chacun au moins un groupe CH_3 et pouvant donner des alcools primaires par conséquent. A chacun la théorie prévoit un acide correspondant, et un seulement. Ce sont :

Ethyléthylène. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ acide isocrotonique.

Diméthyléthylène sym. . . $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ acide crotonique.

Diméthyléthylène dyssym. $\text{CH}_2=\text{C}\left(\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}\right)$ $\text{CH}_2=\text{C}\left(\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}\right)$ acide méthacrylique.

L'alcool allylique, à l'état de sulfocyanure ou de sulfure d'allyle, existe dans plusieurs essences. D'autres plantes renferment également des alcools ou des acides de cette série, par exemple l'acide angélique $C_5H_8O^2$, l'acide hypogéique $C_{16}H_{30}O^2$, et surtout l'acide oléique $C_{18}H_{34}O^2$ qui, à l'état d'oléine ou éther glycérique $CH_2(C_{18}H_{33}O^2)=CH(C_{18}H_{33}O^2)=CH_2(C_{18}H_{33}O^2)$, se rencontre dans presque toutes les graisses et les huiles.

La série acétylénique n'a fourni encore que l'alcool propargylique :



dérivé de l'allylène. Comme cet alcool renferme un $CH \equiv$ acétylénique, il doit donner, et donne en effet avec le chlorure de cuivre ammoniacal un précipité jaune serin, et avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité blanc. En outre, on connaît plusieurs acides de cette série, parmi lesquels nous citerons les acides sorbique et parasorbique $C_6H_8O^2$, celui-ci extrait des sorbes.

Les glycols non saturés ont été encore peu étudiés; nous ne citerons que celui qui dérive de l'érythrite par l'action de l'acide formique, $C_4H_6O^2$. Parmi les acides bibasiques non saturés, nous citerons l'acide *fumarique* $C_6H_8O^4$ et son isomère, l'acide maléique, puis les acides itaconique et citraconique, dérivés de l'acide citrique.

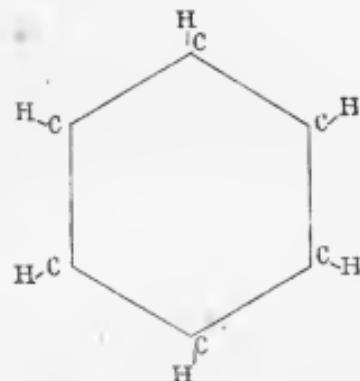
SÉRIE AROMATIQUE

La série aromatique dérive du noyau benzénique, produit par la polymérisation de l'acétylène. Ce noyau benzénique est formé de six atomes de carbone et de six atomes d'hydrogène, soit C_6H_6 .

La benzine se combine difficilement au chlore et au brome, en donnant des dérivés d'addition $C_6H_5Cl^6$ et $C_6H_5Br^6$; ces dérivés sont instables, et par leur décomposition régénèrent des dérivés de la benzine.

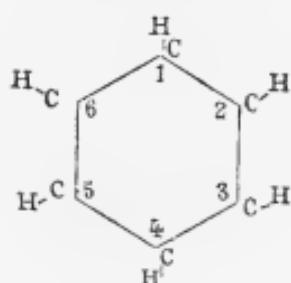
Au carbure C_6H_6 correspondrait le dérivé saturé C_6H^{14} ; on peut l'obtenir par l'action de l'un des agents réducteurs les plus énergiques que l'on connaisse, l'acide iodhydrique; mais de ce carbure C_6H^{14} , on ne peut plus revenir à la benzine. Nous voyons ainsi que la benzine n'a que six atomicités vacantes, au lieu de huit qu'elle devrait avoir; ces deux atomicités sont donc occupées à quelque chose, à se saturer entre elles, sans doute, et nous avons là le caractère particulier des chaînes fermées, que nous n'avions pu obtenir dans la série grasse.

Comme les faits démontrent que les six atomes de carbone ou d'hydrogène sont équivalents, et qu'aucun d'eux ne jouit de propriétés différentes des autres, on représente schématiquement la formule de la benzine par une figure symétrique et régulière, en distribuant les six atomes de carbone aux six sommets d'un hexagone régulier, et attachant à chaque carbone un atome d'hydrogène. Tel est le fameux hexagone de Kékulé.



Les six sommets étant symétriques, en substituant à l'hydrogène un corps simple ou un radical monoatomique, on n'aura qu'un dérivé monosubstitué, dans quelques conditions que l'on opère. Si on pratique deux substitutions, la théorie et l'expérience montrent qu'on peut obtenir trois dérivés bisubstitués.

En effet, numérotions les six sommets de l'hexagone :



On pourra, en substituant l'un des dérivés à la place 1, substituer l'autre à l'une des positions 2, 3, 4, 5 ou 6.

Mais si, faisant usage des procédés de la géométrie, on détermine l'équivalence réciproque des positions, on voit que, par rapport au sommet 1, les places 2 et 6 sont symétriques; de même 3 et 5; on a donc seulement trois relations et trois isoméries.

1-2 ou 1-6

1-3 ou 4=5

1-4

Nous avons alors trois sortes de dérivés :

1° Ceux qui, suivant l'hypothèse, auront leurs substitutions à deux carbones voisins; on donne à cette série le nom d'*ortho*.

2° Ceux dont les carbones substitués seraient séparés par un carbone hydrogéné (1-3); c'est la série *méta*.

3° Enfin, la position 1-4 détermine la position *para*.

Par quelle voie est-on arrivé à fixer ces positions?

On sait que la benzine dérive de trois molécules d'acétylène condensées.



On supposait au début que l'échange des atomicités s'opérait ainsi :



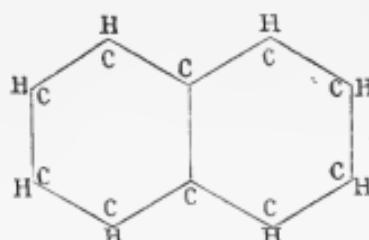
Mais on admet aujourd'hui qu'il se fait par positions para; et l'hexagone schématique, aujourd'hui adopté, est :



dans lequel les atomicités du carbone sont satisfaites; la formation de l'hexa-

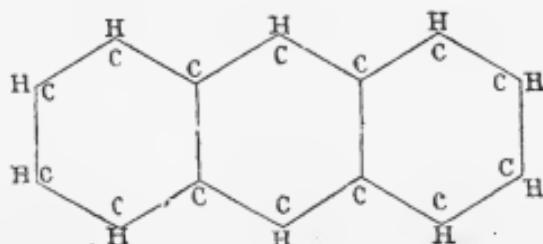
chlorure de benzine s'explique facilement par la suppression des liaisons para.

Or, il existe un carbure $C^{10}H^8$, la naphtaline, pour lequel on a été conduit à admettre la formule schématique suivante :

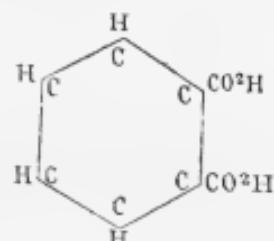
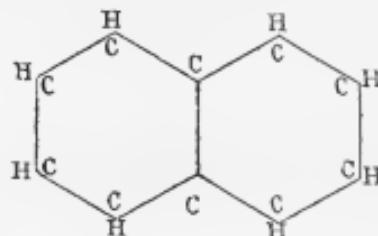


qui représente deux noyaux benzéniques soudés ensemble.

Un autre carbure, $C^{14}H^{10}$, l'anthracène, se comporte comme s'il était formé de trois noyaux soudés ensemble :

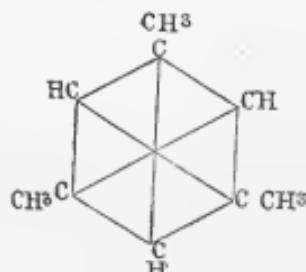
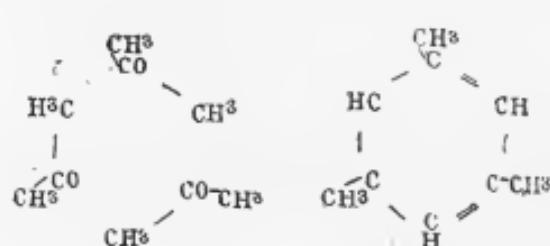


Or, ces deux carbures, par oxydation, donnent un acide $C^8H^6O^4$, qui, distillé avec de la chaux sodée, régénère la benzine, et qui est évidemment un acide dicarbonique de la benzine, série ortho : c'est l'acide phtalique.



Tous les dérivés qui pourront directement ou indirectement se rattacher à l'acide phtalique seront donc de l'orthosérie 1—2.

Nous avons vu que la benzine se forme par la polymérisation de l'acétylène. En traitant l'acétone par l'acide sulfurique, on obtient, sans doute par la polymérisation de l'allylène, un carbure C^8H^{12} , le mésitylène, qui a évidemment pour formule :



et qui est une triméthylbenzine symétrique, aux positions 1, 3, 5, par conséquent deux fois méta.

En l'oxydant, on remplace un des méthyles par un groupe CO_2H , et l'on a l'acide mésitylénique $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})$. La chaux sodée permet d'éliminer le groupe CO_2 , et l'on tombe ainsi sur un xylène, dont les méthyles sont dans la position méta; c'est le méta, ou isoxylène, qui par oxydation



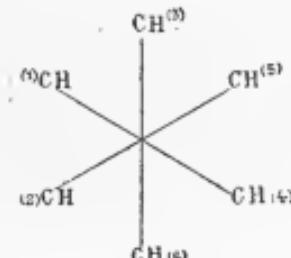
donne un acide phtalique, isomérique avec le précédent; c'est l'acide méta ou isophtalique. L'isoxylène et l'acide isophtalique sont donc les types de la série méta.

Enfin, le troisième acide phtalique, l'acide téraphthalique se trouve par exclusion être para.

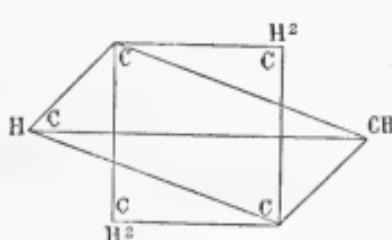
M. Wroblewski a démontré expérimentalement la symétrie par rapport à 1 des places ortho, 2 et 6, ou des places méta, 3 et 5, et a pu obtenir deux dérivés identiques, ortho ou méta, en opérant par des séries de transformations successives la substitution du même radical dans la même molécule, successivement aux places 2 et 6 ou 3 et 5.

Mais il ne faut pas oublier que cette manière schématique de ranger les dérivés de la benzine ne repose que sur une convention, et cette convention a déjà changé plusieurs fois; on a vu des séries entières de dérivés ortho devenir méta ou para, et il est plus que probable qu'on ne s'en tiendra pas encore définitivement à la classification que nous donnons.

L'hexagone de Kékulé n'est pas la seule figure géométrique par laquelle on ait représenté la constitution de la benzine; nous avons déjà vu l'hexagone à liaisons para, ou dévidoir, qui nous semble de beaucoup préférable; on a également proposé le moulin à vent

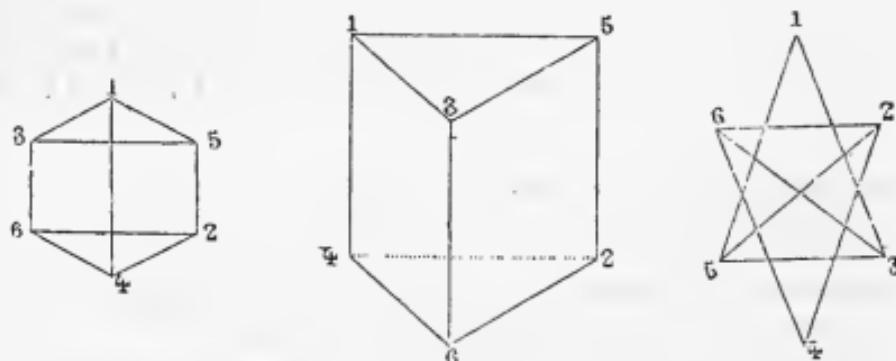


et la cocotte



mais ces deux formules n'ont eu aucun succès, et dans la dernière surtout, la symétrie des groupes CH n'est pas observée.

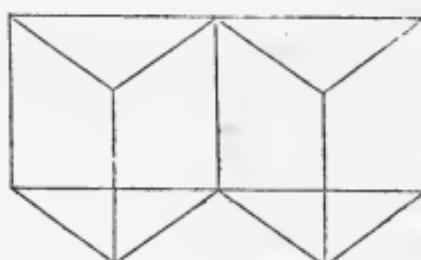
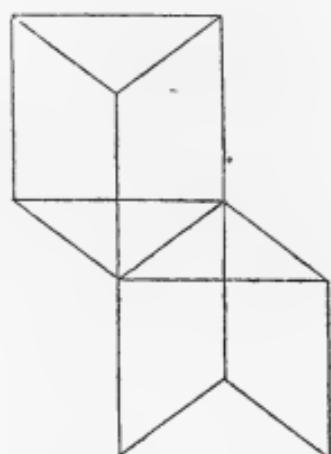
M. D. Ladenburg, en 1869, a proposé un nouveau schéma qui a eu un grand succès auprès des jeunes chimistes, avides de concevoir, par une construction géométrique dans l'espace, la structure des molécules; c'est un prisme triangulaire qui représente aujourd'hui la molécule de la benzine, au même titre que l'atome de carbone est supposé avoir une forme tétraédrique. Le schéma de M. Ladenburg peut se construire de trois manières :



mais la forme préférée et adoptée est le prisme.

Personne ne met plus en doute aujourd'hui que les liaisons dans le noyau benzénique soient toutes simples; M. Thomson en a donné une démonstration en se basant sur la thermo-chimie; deux formules seules sont compatibles avec ce fait : l'hexagone à liaisons para et le prisme.

Or si l'on admet le prisme, la naphtaline étant formée par la fusion de deux noyaux benzéniques, aura l'une des formules suivantes :



La première suppose une liaison méta, la seconde une liaison para. L'acide phthalique, compté aujourd'hui comme dérivé ortho, va devenir méta ou para, et tous les corps de chaque série vont avoir à passer dans une autre, ce qui va

faire un certain gâchis dans la nomenclature, déjà suffisamment embrouillée. Mais comme toute cette classification ne repose que sur une convention, et que jusqu'ici aucun fait même le plus petit ne milite en faveur de l'hypothèse du prisme, ni de l'hexagone d'ailleurs, nous trouvons qu'il est inutile et dangereux de changer les formules et conventions admises, et, jusqu'à nouvel ordre, nous repousserons le prisme, en nous servant de l'hexagone de Kékulé, modifié par la notion des liaisons para; il ne diffère au fond du prisme que par le remplacement de la liaison méta par la liaison ortho.

Du reste, en se tenant à l'écart de ces figures sur le papier, il est toujours possible de classer tous les dérivés aromatiques en se servant du simple hexagone sans se préoccuper des modes de soudure, en admettant que chacun des six atomes de la benzine a une valeur égale, et que par rapport à lui, la molécule peut fournir :

Deux dérivés ortho, symétriques, 1-2;

Deux dérivés méta, 1-3 également symétriques;

Un dérivé para, 1-4.

Carbures aromatiques. — La benzine, comme l'hydrure de méthyle, est la base fondamentale de plusieurs séries de carbures :

1^o Série CⁿH²ⁿ⁻⁶. La benzine et ses homologues par substitution du méthyle, parmi lesquels nous citons :

La méthylbenzine (toluène)	C ⁶ H ⁵ -CH ³ ;
L'éthylbenzine.	C ⁶ H ⁵ .CH ² -CH ³ ;
L'amylbenzine.	C ⁶ H ⁵ -CH ² -CH ² -CH(CH ³) ²
L'isopropylbenzine (cumène).	C ⁶ H ⁵ .CH(CH ³) ² ;
Trois diméthylbenzines (xylène) ortho, méta, para.	C ⁶ H ⁴ (CH ³) ² ;
L'éthylméthylbenzine para (seule connue).	C ⁶ H ⁴ (CH ³)(C ² H ⁵);
La méthylisopropylbenzine para (cymène).	C ⁶ H ⁴ (CH ³)(C ³ H ⁷);
La diéthylbenzine para.	C ⁶ H ⁴ (C ² H ⁵) ² ;
La triméthylbenzine (mésitylène diméta, 1,3,5). . .	C ⁶ H ⁵ (CH ³) ³ ;
L'éthyldiméthylbenzine.	C ⁶ H ³ (CH ³) ² (C ² H ⁵);
Les tétraméthylbenzines.	C ⁶ H ² (CH ³) ⁴ ;
La pentaméthylbenzine.	C ⁶ H(CH ³) ⁵ ;
L'hexaméthylbenzine.	C ⁶ (CH ³) ⁶ ;

2^o Série CⁿH²ⁿ⁻⁸:

Phényléthylène, styrol.	C ⁶ H ⁵ -CH=CH ² ;
Allylbenzine.	C ⁶ H ⁵ -CH ² -CH=CH ² ;
Isoallylbenzine.	C ⁶ H ⁵ -CH=CH-CH=CH ² ;

3^o Série CⁿH²ⁿ⁻¹⁰:

Phénylacétylène.	C ⁶ H ⁵ -C≡CH;
Éthylphénylacétylène.	C ⁶ H ⁵ -C≡C-C ² H ⁵ -CH ² -CH ³ ;

4^o Série CⁿH²ⁿ⁻¹²:

Diphényle.	C ⁶ H ⁵ -C ⁶ H ⁵ ;
Phénylcrésyle para.	C ⁶ H ⁵ -C ⁶ H ⁴ -CH ³ ;

Diphénylméthane	$C^6H^5-CH^2-C^6H^5$
Dicrésyle	$CH^3-C^6H^4-C^6H^4-CH^3$
Dibenzylique	$C^6H^5-CH^3-CH^2-C^6H^5$
Phénylcrésylméthane (ortho et para).	$C^6H^5-CH^2-C^6H^4-CH^3$
Diphénylethane	$(C^6H^5)^2CH-CH^3$, etc.

5° Série C^nH^{2n-16} :

Diphénylène-méthane (fluorène)	$C^6H^5\begin{array}{l} \diagup \\[-1ex] C \\[-1ex] \diagdown \end{array} CH^2$
Diphénylethylène (stilbène)	$C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$

6° Série C^nH^{2n-18} :

Diphénylacétylène (tolane)	$C^6H^5-C\equiv C-C^6H^5$
--------------------------------------	---------------------------

7° Autres séries:

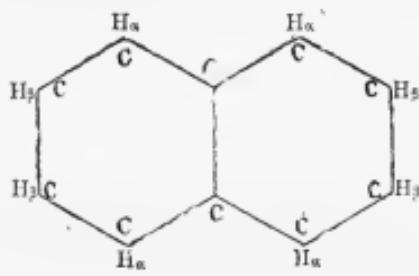
Diphénylbenzine	$C^6H^5-C^6H^4-C^6H^5$
Triphénylméthane	$(C^6H^5)^3CH$
Diphénylphénylène-méthane	$(C^6H^5-C^6H^4)^2CH^2$
Triphénylbenzol.	$(C^6H^5)^3C^6H^3$
Tétraphényléné-méthane	$(C^6H^5)^2CH-C^6H-C^6H(C^6H^5)^2$
Tétraphénylethylène.	$(C^6H^5)^2C=C(C^6H^5)^2$

Condensation des noyaux benzéniques. Dans les portions supérieures de goudron de houille, on trouve un certain nombre de carbures qui paraissent dériver de la condensation, avec perte de carbone et d'hydrogène, de plusieurs noyaux benzéniques. Nous citerons parmi eux :

La naphtaline.	$C^{10}H^8 = 2 C^6H^6-C^2H^6$
L'anthracène	$C^{14}H^{10} = 3 C^6H^6-C^4H^8$
Le phénanthrène	$C^{14}H^{10}$
Le pyrène.	$C^{10}H^8$
Le chrysène.	$C^{18}H^{12} = 4 C^6H^6-C^6H^{12}$
Le fluoranthène	$C^{18}H^{16}$
Le pseudophénanthrène	$C^{16}H^{12}$

Le chrysogène et le parachrysène, à peine connus.

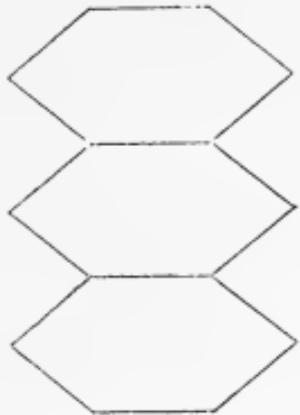
La naphtaline résulte de la fusion de deux noyaux benzéniques, l'anthracène et le phénanthrène de trois. Comme ce sont les seuls de ces carbures qui aient pris une importance industrielle, nous donnerons ici leur formule.



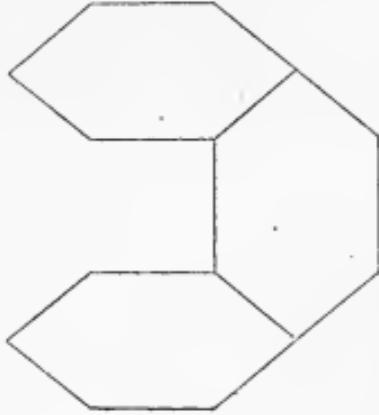
Naphtalene.

Le schéma ci-dessus représente la naphtaline; on voit que les huit atomes d'hydrogène substituables ne peuvent pas être équivalents; ils peuvent donner lieu à deux cas d'isoméries, suivant que la substitution se fait au carbone voisin de la soudure ou à celui qui en est éloigné. Les lettres α et β indiquent ces positions différentes. On connaît en effet deux séries de dérivés monosubstitués.

L'anthracène et le phénanthrène sont isomères. Leur synthèse a montré qu'ils dérivent de trois noyaux benzéniques fusionnés d'une manière différente.



Anthracène.



Phénanthrène.

On voit que dans l'anthracène les deux carbones qui représentent l'hexagone intermédiaire sont dans la position para, tandis que dans le phénanthrène ils sont en ortho.

Les isoméries de l'anthracène sont encore peu connues, et dépendent de la position des substitutions vis-à-vis des soudures, dans les noyaux latéraux, comme dans la naphtaline, ou dans le noyau central.

Des isoméries. Nous avons montré en expliquant l'hexagone de Kekulé, l'interprétation qu'elle permet de donner aux cas d'isoméries présentés par les dérivés de la benzine, et la signification qu'offrent les mots ortho, méta et para.

On ne peut donc obtenir qu'un seul dérivé monosubstitué de la benzine; les dérivés bisubstitués sont au nombre de trois.

Dans les composés trisubstitués, si les trois radicaux sont identiques, on n'aura que trois isomères.

Le dérivé bisubstitué ortho donnera : 1-2-3, 1-2-4, 1-2-5, pouvant se ramener à 1-2-4 par retournement de la figure, et 1-2-6 à 1-2-3.

Le dérivé méta donnera : 1-2-3 déjà compté, 1-3-4 et 1-3-6, identiques avec 1-2-4, et 1-3-5.

Le dérivé para donnera : 1-4-2, 1-4-3, 1-4-5, 1-4-6, identiques et semblables à 1-2-4 déjà compté.

Ainsi on n'aura que trois dérivés trisubstitués, si les substitutions sont identiques :

1-2-3 dérivé des bisubstitués ortho et méta;

1-2-4 dérivé de l'ortho, du méta ou du para;

1-3-5 dérivé du méta seul.

Un dérivé bisubstitué, traité à nouveau, donnera :

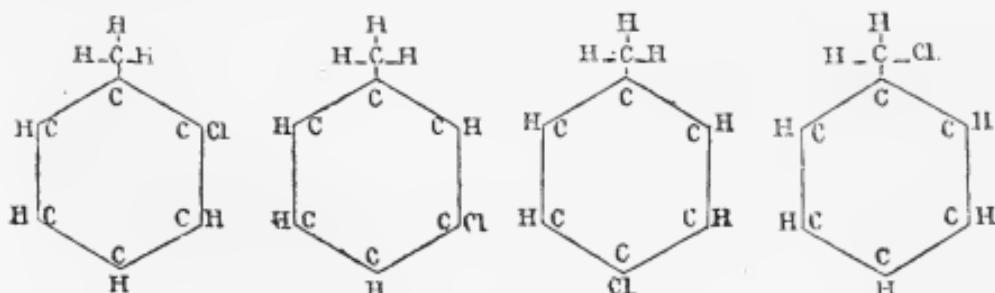
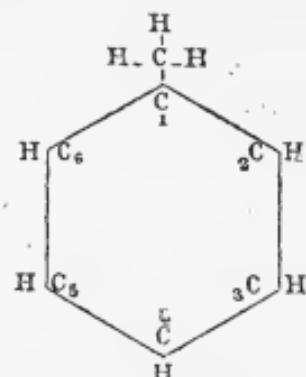
S'il est ortho . . . 1-2-3 et 1-2-4;
méta . . . 1-2-3, 1-2-4, 1-3-5;
para. . . . 1-2-4.

Si les trois substitutions sont différentes, on peut prévoir dix isomères; si l'y en a deux semblables sur trois, on aura six isomères.

Telle est la règle, vérifiée par l'expérience, pour les dérivés de la benzine. Pour ses homologues, il peut se présenter un nouveau cas d'isomérisation.

Prenons le toluène ou méthylbenzine.

En mettant le méthyle à la place 1, nous pourrons préparer trois séries de dérivés monosubstitués du toluène, suivant qu'ils occuperont vis-à-vis du méthyle la place 2, 3 ou 4. Mais ce méthyle lui-même renferme de l'hydrogène substituable; de sorte qu'en faisant agir le chlore sur le toluène, nous pouvons avoir quatre dérivés monosubstitués :



Les trois premiers composés, renfermant le chlore dans le noyau benzénique, se comportent comme la benzine chlorée dont ils sont les homologues; le chlorure de benzyle, renfermant le chlore dans le groupe méthyle, se comporte comme le chlorure d'éthyle ou le chlorure de méthyle dont il est le dérivé phénolé.

Ainsi nous avons dans les homologues de la benzine deux sortes de fonctions :

- 1° Celles qui dépendent de substitutions dans le noyau benzénique;
- 2° Celles qui, dérivant de substitutions dans la chaîne latérale, sont soumises au même régime que les fonctions de la série grasse.

Par exemple, au chlorure de benzyle $C_6H_5-CH_2Cl$, correspond un alcool primaire $C_6H_5-CH_2OH$, dont on peut préparer l'aldéhyde, puis l'acide benzoïque C_6H_5-COOH .

De l'éthylbenzine $C_6H_5-CH_2-CH_3$ dérive un alcool secondaire $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$ puis une acétone, l'acétophénone $C_6H_5-CO-CH_3$.

Du diphenylméthane on peut obtenir un dérivé bromé $C_6H_5-CHBr-C_6H_5$, puis l'alcool, le benzhydrol, $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$, enfin une acétone, la benzo-phénone, $C_6H_5-CO-C_6H_5$.

Toutes les fonctions que nous avons décrites peuvent se reproduire dans les chaînes latérales des corps aromatiques, avec toutes leurs propriétés générales.

Mais les substitutions proprement dites dans le noyau benzénique déterminent des fonctions nouvelles et particulières à la série aromatique.

Ainsi la benzine, traitée par le chlore, à froid, n'est pas attaquée; on sait combien cette action est vive pour les carbures gras; avec la benzine il faut l'action prolongée du soleil pour fixer le chlore et préparer l'hexachlorure de benzine; pour substituer le chlore à l'hydrogène l'action puissante du perchlorure d'iode ou d'antimoine, aidée de la chaleur, est quelquefois nécessaire. Le toluène et ses homologues, traités par le chlore à leur point d'ébullition, se substituent dans la chaîne latérale; à froid ou en présence du chlorure d'iode, le chlore entre dans le noyau central; il en est de même du brome.

Le chlorure de benzyle est attaqué par l'acétate de potasse qui le transforme en acétate de benzyle, tout comme il le ferait vis-à-vis de l'iодure de propyle ou du chlorure d'amyle.

Le toluène chloré, ainsi que la benzine chlorée, n'est pas attaqué par la potasse caustique, même fondante; il se montre complètement indifférent vis-à-vis tous les réactifs, et se comporte dans les substitutions comme le carbure dont il dérive; le chlore ne figure en rien dans la réaction.

Le toluène peut donner, suivant la théorie, six dérivés bichlorés dans le noyau benzénique, et en outre un bichloré dans le méthyle, le chlorobenzol, plus trois chlorés à la fois dans le méthyle et le noyau.

Le chlorobenzol $C_6H_5\cdot CHCl_2$ peut se préparer au moyen de l'aldéhyde benzoïque et du perchlorure de phosphore; et bouilli avec l'eau et l'oxyde ou le sous-acétate de plomb, il régénère l'aldéhyde benzoïque. Mais on peut également le préparer en faisant agir sur le chlorure de benzyle bouillant une molécule de chlore, dont un atome se dégage à l'état d'acide chlorhydrique, tandis que l'autre se fixe dans le groupe méthyle à côté de celui qui existait déjà.

Le chlore peut encore entrer une fois dans la chaîne latérale de la molécule, à la température de l'ébullition, et donne un trichlorure de benzyle ou de benzényle $C_6H_5\cdot CCl_3$, qui correspond à l'acide benzoïque.

Les trois isomères chlorés mixtes, chlorure de chlorobenzyle $C_6H_4\cdot Cl\sim CH_2\cdot Cl$, ortho, méta et para, s'obtiennent par l'action du chlore sur le toluène successivement à l'ébullition et à froid.

Nous voyons par cet exemple que dans les homologues des carbures fondamentaux aromatiques, il faut distinguer les isoméries suivant que la substitution étant dans le noyau, on a une fonction de la série aromatique, ou qu'elle est dans la chaîne latérale et détermine une des fonctions déjà décrites des corps gras.

DES FONCTIONS

Nous venons de voir que les dérivés chlorés dans le noyau benzénique étaient réfractaires à tous les réactifs; les dérivés bromés et iodés sont dans le même cas.

Tous ces composés haloïdes sont stables, et inattaqués par la potasse caustique.

L'acide nitrique, agissant sur les carbures aromatiques, échange contre l'hydrogène le radical AzO^{\cdot} et donne des produits nitrés :



La nitrobenzine, non plus que la chlorobenzine, ne peut échanger son groupe AzO^{\cdot} contre un autre radical, et elle est relativement bien moins instable que ne le sont les composés nitrés de la série grasse. On peut lui enlever son oxygène en soudant les deux résidus : on obtient ainsi l'azobenzide qui est le type des dérivés azoïques, n'ayant pas d'analogies dans la série grasse. Ces composés, ayant pris une grande importance dans l'histoire des matières colorantes, formeront un chapitre à part. Nous nous contenterons de dire que la réaction qui produit l'azobenzide se formule ainsi :



La double atomicité qui relie les azotes peut se réduire à une simple, en fixant soit de l'oxygène pour donner l'azoxybenzide $\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}-\text{Az.C}_6\text{H}_5$, soit du brome, bromure d'azobenzide $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Br})\text{Az}-\text{Az}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_5$, soit de l'hydrogène, qui fournit l'hydrazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{Az}-\text{Az}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$.

Les corps azoïques sont indifférents aux acides et aux bases; ils peuvent fixer, comme nous venons de le dire, l'oxygène, l'hydrogène et le brome pour donner des composés d'addition desquels on peut revenir aux corps azoïques générateurs; mais aucun oxydant n'a pu encore défaire la liaison des azotes et former la nitrobenzine ou le composé nitré qui les a fournis. Les agents réducteurs les plus énergiques peuvent scinder la molécule en donnant des dérivés amidés.

Les dérivés amidés s'obtiennent par la réduction directe des groupes nitrés; ils renferment le groupe AzH^{\cdot} au lieu du groupe AzO^{\cdot} . On ne peut les obtenir par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures aromatiques, benzine chlorée, etc., qui ne sont pas attaqués; cependant, en présence d'agents de condensation, chlorure de calcium ou de zinc, le phénol et l'ammoniaque donnent de l'aniline. On peut les ranger en amines primaires, secondaires ou tertiaires, suivant que dans l'ammoniaque un, deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical aromatique. Ainsi on a :

L'aniline	C_6H_5	II	Az
	CH^3		
		II	Az
La diphenylamine . . .	C_6H_5		
	CH^3	C_6H_5	Az
La triphénylamine . . .	C_6H_5	C_6H_5	Az
	CH^3		

L'aniline jouit de propriétés basiques assez prononcées, et ses sels sont stables et cristallisables. La diphenylamine ne se dissout plus que dans les acides concentrés, et l'eau dédouble ses sels. Enfin la triphénylamine est dépourvue de tout caractère basique et ne se dissout plus dans les acides.

On peut aussi remplacer les hydrogènes soudés à l'azote par des radicaux alcooliques, et avoir des amines mixtes secondaires, tertiaires ou quaternaires. Ainsi :

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
CH^3	CH^3	CH^3
H	CH^3	CH^3
Méthylaniline.	Diméthylaniline.	Dihexylianiline.
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
CH^3	CH^3	CH^3
CH^3	CH^3	CH^3
Az I	Az I.	Az I.
CH^3	CH^3	CH^3
Iodure de triméthylphényle ammonium	Iodure de méthyléthylamino phényle ammonium.	

Toutes ces bases mixtes sont salifiables et donnent des sels cristallisés.

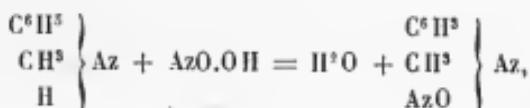
En traitant les amines primaires par l'acide nitreux, on obtient une nouvelle classe de corps spéciale à la série aromatique, les corps diazoïques :



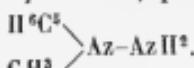
Ce composé est l'hydrate de diazobenzol, qui se combine aux acides en donnant des sels cristallisables détonant par la chaleur et le choc, et qui peut également remplacer son groupe OH par des groupes amidés, ou par des radicaux aromatiques, en donnant dans ce dernier cas des dérivés azoïques.

Les amines tertiaires traitées par l'acide azoteux échangent AzO contre un hydrogène du noyau aromatique, et donnent des bases nitrosées : $C_6H_5Az(CH^3)^2 + AzO^+H = H^2O + AzO-C_6H^4-Az(CH^3)^2$, nitroso-diméthylaniline, base salifiable.

Avec les amines secondaires, le groupe AzO se substitue à l'hydrogène restant soudé à l'azote, et on a les nitrosamines :



méthylphénylnitrosamine, corps neutre, que les agents réducteurs transforment en méthylphénhydrazine.



La phénhydrazine $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ} > \text{Az}-\text{Az H}^{\circ}$ dérive par réduction du diazobenzol



Les hydrazines sont des bases salifiables, ayant pour type



composé encore inconnu, et dont on ne connaît que les dérivés substitués.

Les quatre atomes d'hydrogène sont équivalents, et l'on pourrait obtenir par exemple des hydrazines tétrasubstituées. Elles peuvent renfermer des radicaux gras ou aromatiques, et leurs propriétés chimiques sont alors sous la dépendance de ces radicaux.

Nous venons de voir que les dérivés nitrés et amidés du noyau benzénique ne ressemblaient guère à leurs analogues de la série grasse; la différence est encore plus sensible pour les dérivés hydroxylés.

En substituant OH dans le noyan, on a $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{OH}$, qui est le phénol.

Les phénols sont des acides faibles, ils se combinent aux bases et peuvent ainsi être séparés de leurs solutions dans les carbures; l'hydrogène de l'hydroxyle peut être aussi remplacé par un radical acide ou alcoolique, avec formation d'éthers.

Distillés sur la poudre de zinc, ils régénèrent le carbure.

Le perchlorure de phosphore échange le chlore contre l'oxyhydrile : ainsi avec le phénol $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{OH}$, on a la benzine chlorée $\text{C}^{\circ}\text{H}^{\circ}\text{Cl}$, identique avec le produit de substitution de la benzine, et qui ne régénère plus le phénol.

Le sulfure de phosphore donne le mercaptan phényle C[°]H[°]SII.

Les phénols, en présence des alcalis, fixent directement l'acide carbonique à chaud, et donnent des acides-phénols :



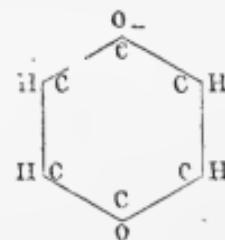
Ils donnent, comme la benzine, des dérivés de substitution chlorés, bromés, nitrés, amidés, nitrosés, etc.

Ils ont une tendance manifeste à absorber l'oxygène en présence des alcalis, en donnant des dérivés condensés bruns ou des quinones.

Les quinones sont caractérisées par un double atome d'oxygène -O-O- qui occupe les positions para du noyau benzénique, les deux atomes d'oxygène se saturant réciprocement par une atomicité.

L'acide sulfuréux, l'acide iodhydrique, les réduisent à l'état d'hydroquinones, qui sont par conséquent des dérivés paradihydroxylés des carbures.

Les quinones se combinent aisément aux phénols en donnant des composés encore peu étudiés.



Les phénols, comme tous les dérivés aromatiques, traités par l'acide sulfureux, au lieu de s'éthérifier, échangent un atome d'hydrogène du noyau contre le résidu O-SO₂OH et donnent des dérivés de l'acide sulfureux.

On sait que l'acide sulfureux OH-S-O-OH, étant dyssymétrique, peut donner deux sortes d'éthers, suivant que la substitution se fait dans l'hydroxyle attaché à l'oxygène ou à celui du soufre. On a proposé de désigner en général tous les acides organo-sulfureux du type



par le nom d'acides sulfonés ou sulfoniques. Cette création verbale nous semblent inutile, nous nous contenterons de nommer ces acides suivant la nomenclature usitée en série grasse, par exemple (OH)C⁶H⁵.O-S.O.OH sera pour nous l'acide phénolsulfureux, et leur groupe est désigné sous le nom d'acides sulfoconjugués. Ils jouissent de propriétés acides très marquées, et, fondus avec la potasse, ils donnent le phénol qui leur correspond, et un sulfite.

Le perchlorure de phosphore les transforme en leurs chlorures :



qui se comportent comme des chlorures acides, le chlorure d'acétyle par exemple, et échangent facilement le chlore contre des radicaux, oxhydryle, amido-gène, etc., ou des radicaux carburés; ainsi en présence du chlorure de zinc, le chlorure phénylsulfureux et la benzine donnent du sulfobenzide, qui est le type de la classe des sulfones.



Ces mêmes chlorures réduits par l'amalgame de sodium, se transforment en nouveaux acides, les acides sulfiniques ou hyposulfureux :



qui par oxydation régénèrent les acides sulfoconjugués.

Enfin la réduction complète des chlorures sulfoconjugués donne des mercaptans ou thiophénols, dans lesquels le groupe SH tient la place du groupe OH phénolique.

Ainsi nous possédons dans la série aromatique les fonctions suivantes, dérivées du carbure :

1^o Dans le noyau aromatique :

Dérivés haloïdes;

Dérivés nitrés;

Amines;

Dérivés azoïques;

Dérivés diazoïques;

Dérivés nitrosés ;

Phénols et thiophénols ;

Acides sulfoconjugués, sulfureux et hyposulfureux, sulfones ;

Sulfures ;

Radicaux organo-métalliques, analogues à ceux de la série grasse.

2^e Dans les radicaux gras, saturés ou non, substitués dans le noyau :

Éthers haloïdes, alcools, éthers simples et composés, pouvant être primaires, secondaires ou tertiaires;

Aldéhydes et acétones;

Acides, avec les chlorures, amides et éthers correspondants;

Ammoniaques composés.

On n'a pu obtenir encore de dérivés nitrés ou de radicaux organométalliques dans la chaîne latérale.

INFLUENCE RÉCIPROQUE DES SUBSTITUTIONS

Les formules développées, n'étant que la traduction dans un langage conventionnel et symbolique des réactions observées, devraient nous rappeler toutes les propriétés chimiques des corps; il en est généralement ainsi dans les combinaisons simples; mais si l'on fait intervenir dans un carbure déjà substitué une seconde substitution, celle-ci pouvant s'effectuer à plusieurs places, tend à se faire de préférence à des positions déterminées, variables suivant la nature des corps substitués, mais fixes pour des conditions analogues.

On ne sait pas encore si les phénomènes d'isoméries sont sous la dépendance de la thermochimie; les déterminations calorimétriques, peu nombreuses d'ailleurs, qui ont été effectuées sur la formation des corps isomères, n'ont révélé aucune différence sensible entre les chaleurs de formation des éthers composés isomères, ou des dérivés nitrés aromatiques.

Le chlore et le brome donnent en général des réactions parallèles, en agissant sur les molécules organiques, cependant le chlore donne avec le chlorure d'éthyle du chlorure d'éthylidène, CH^3CHCl^2 , tandis que le brome avec le bromure d'éthyle donne un mélange de bromures d'éthylène et d'éthylidène $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2\text{Br}$ et CH^3CHBr^2 . Mais en général ces deux corps se substituent dans une molécule dyssymétriques à l'hydrogène le plus voisin de la dissymétrie; ainsi, dans l'acide butyrique, le chlore tend à prendre la place voisine du groupe CO^2H , en donnant l'acide chlorobutyrique $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CHCl}-\text{CO}^2\text{H}$, etc.

Dans les composés aromatiques, nous avons vu qu'il n'y avait qu'un dérivé monosubstitué, une benzine chlorée, une nitrobenzine, un toluène, etc.

Si l'on fait agir le chlore sur une benzine bromée ou iodée, le chlore élimine le brome et l'iode en se substituant à leur place. Le brome chasse de même l'iode. Mais si l'on fait agir le chlore, le brome ou l'iode sur la benzine chlorée, on obtient surtout le dérivé para avec une petite proportion du dérivé ortho. Le dérivé méta ne s'obtient que par voie détournée.

De même le brome sur la benzine bromée donne la paradibromobenzine, avec un peu du dérivé ortho.

L'iode, en agissant sur l'iodobenzine, fournit uniquement la paradiiodobenzine.

En faisant agir l'acide nitrique sur la benzine chlorée, bromée ou iodée, il se forme surtout le dérivé para avec un peu d'ortho. Fait-on, au contraire, agir le chlore sur la nitrobenzine, on a surtout le méta, avec un peu d'ortho et pas de para.

L'acide nitrique et la nitrobenzine donnent surtout la métadinitrobenzine, avec très peu d'ortho et de para.

L'aniline, la diméthylaniline, l'acétanilide, ne donnent que des dérivés para-substitués; cependant la nitroacétanilide se produit dans la modification para mélangée d'un peu d'ortho.

Le phénol donne surtout des dérivés para, accompagnés d'un peu d'ortho et de méta. Dans le cas des nitrophénols, on peut préparer l'ortho et le para, mélangés, et dominant l'un ou l'autre dans le mélange, suivant les conditions de la réaction.

L'acide sulfurique sur les dérivés haloïdes donne des acides parasulfoconjugués; il en est de même pour l'aniline, qui donne l'acide sulfanilique (para). Avec le phénol, suivant les conditions de la réaction, on a l'acide phénolsulfureux, para, ou l'ortho avec un peu de méta et de para.

L'acide phénylsulfureux bromé fournit l'acide métabromophénylsulfureux; nitré, il donne surtout un acide méta avec un peu d'ortho et de para; enfin avec l'acide sulfurique on a surtout l'acide métaphénylène disulfurcux avec un peu de para.

Le toluène fournit surtout des dérivés ortho et para. L'acide nitrique donne, suivant les conditions, un mélange plus riche en ortho ou en paranitrotoluène, avec très peu de méta. Il en est de même du toluène et de l'acide sulfurique, qui engendrent les acides ortho et para crésylsulfurcux, avec très peu de méta.

L'acide benzoïque donne surtout des dérivés méta; l'acide nitrique fournit les trois isomères, principalement le méta.

Les dérivés trisubstitués n'ont pas encore été étudiés à ce point de vue.

Les conditions qui paraissent influer sur les positions dans la substitution sont d'abord la température, ensuite la concentration, enfin les corps agissant par leur présence. Ce sont les mêmes facteurs qui paraissent déterminer les transpositions moléculaires.

Le premier exemple de cet ordre de phénomènes est dû à Wöhler, qui a transformé (1828) les cyanate d'ammoniaque en urée; mais l'idée n'a été émise que bien plus tard, par MM. A.-W. Hofmann et Martius, à propos de la transformation de la méthylaniline en toluidine. Le principe en fut très mal accueilli à son début par les partisans des idées allemandes, qui croyaient fermement à l'inmutabilité de la molécule; mais depuis quelques années les exemples se multipliant, et l'industrie s'étant emparée de la réaction de MM. A.-W. Hofmann et Martius, le doute n'est plus permis.

Comme exemple de transpositions moléculaires causées par la chaleur, nous citerons les acides sulfoconjugués du phénol et de la naphtaline.

Si l'on mélange à froid de l'acide sulfurique et du phénol, on obtient surtout l'acide orthophénolsulfureux avec très peu de méta et de para. Si l'on fait

l'action à 100 degrés, on n'a que du para. L'acide ortho se transforme en acide para à 100 degrés.

De même, la naphtaline et l'acide sulfurique à 100 degrés donnent un mélange de 80 p. 100 d'acide sulfoconjugué α et 20 p. 100 de β ; vers 170 degrés, au contraire, le produit renferme 75 p. 100 de β et 25 p. 100 d' α . L'acide α chauffé se transforme en acide β .

Dans ces cas, la chaleur se charge de déterminer le mouvement qui transforme les rapports réciproques des atomes dans la molécule, sans altérer extérieurement celle-ci. Suivant les conditions de température, c'est tel ou tel isomère qui se produira, en plus grande quantité ou en totalité; de même la chaleur est susceptible de transformer un isomère dans l'autre.

Nous pouvons souvent apprécier, d'après nos hypothèses, que, par suite de ces transpositions, la formule devient symétrique; ainsi le bromure d'éthylidène, CH^2CHBr^2 , chauffé, donne du bromure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2\text{Br}$ (Carius).

On ne sait pas encore si la thermochimie joue un rôle dans ces transpositions. La thermochimie, en effet, ne peut indiquer que des sommes; les termes positifs peuvent être très grands et déterminer une réaction chimique, qui peut également engendrer de très grands termes négatifs, et alors la somme serait voisine de 0; c'est, sans doute, le cas des réactions limites, dans lesquelles les termes positifs et négatifs se produisent toujours simultanément sans que l'on puisse les déterminer isolés; ainsi pour les éthers composés, la formation de l'éther par l'union de l'alcool et de l'acide en perdant de l'eau, est limitée par la réaction de l'eau éliminée sur l'éther formé, en produisant de l'acide et de l'alcool. En outre, M. Louguinine a montré que les corps isomères dégagent par leur combustion des quantités sensiblement égales de chaleur, autant du moins que permettent de l'apprécier les instruments employés.

Dans d'autres cas, la présence d'un corps étranger est nécessaire, sans que l'on puisse encore s'expliquer son action: par exemple la transformation du salicylate de potasse en paroxybenzoate; les différences dans les rendements des différents isomères obtenus, quand on pratique les fusions à la soude ou à la potasse, etc. La concentration des réactifs joue aussi un grand rôle dans la production prédominante de tel ou tel isomère, comme nous le verrons pour les toluidines.

En faisant agir l'iode sur le nitrite d'argent, qui est incontestablement $\text{O}=\text{Az}-\text{O}\text{Ag}$, on obtient le nitréthane $\text{C}^2\text{H}^5-\text{Az}=\text{O}^2$, au lieu du nitrite d'éthyle $\text{O}=\text{Az}-\text{O}-\text{C}^2\text{H}^5$; tandis que, avec les dérivés aromatiques, par exemple le chlorure de benzyle, on n'a que le nitrite de benzyle $\text{O}=\text{Az}-\text{O}-\text{CH}^2-\text{C}^2\text{H}^5$, par une réaction régulière.

Nous retrouvons d'autres exemples de ce phénomène dans la série du cyanogène, où le même acide cyanhydrique se comporte tantôt comme $\text{H}-\text{C}\equiv\text{Az}$ ou $\text{C}=\text{Az}-\text{H}$, l'hydrogène étant lié tantôt au carbone tantôt à l'azote, et suivant que l'on fait agir sur l'iode sur l'éthyle le cyanure de potassium ou le cyanure d'argent, on a le propionitrile $\text{C}^2\text{H}^5-\text{C}\equiv\text{Az}$ ou l'éthylcarbylamine $\text{C}^2\text{H}^5-\text{Az}=\text{C}$. Ici l'influence du métal présent à la réaction est encore manifeste.

D'un autre côté, prenons le même acide cyanhydrique et faisons agir sur lui

le chlore, nous aurons le chlorure de cyanogène, qui a pour formule $C=Az-Cl$ ou $Cl-C\equiv Az$. Si on le fait agir sur l'éthylate de soude, on a l'éther cyanique de M. Cloëz, probablement $Az\equiv C-O-C^*H^2$; si on traite au contraire ce même chlorure de cyanogène par la potasse, et qu'on distille le cyanate de potasse formé, avec du sulfovinate de potasse, on obtient l'éther cyanique de M. Würtz, $O=C=Az-C^*H^2$.

Enfin le même chlorure de cyanogène, traité par l'ammoniaque, donne la cyanamide. Celle-ci, au lieu d'avoir pour formule $Az\equiv C-AzH^2$ ou $C=Az-AzH^2$, est symétrique et a pour formule :



En s'hydratant, elle donne de l'urée.

L'urée s'obtient comme l'a montré M. Wöhler, en traitant le cyanate de potasse par le sulfate d'ammoniaque; le cyanate d'ammoniaque formé se transforme lentement à froid, rapidement à chaud, en urée symétrique, $H^2Az-CO-AzH^2$. Le sulfocyanate d'ammoniaque ne subit la même transposition que vers 150 degrés, en donnant la sulfo-uréc : $AzC-S-AzH^2$ se change en $H^2Az-C.S-AzH^2$.

Dans ces deux cas, nous avons affaire à un ordre plus compliqué de transpositions moléculaires; la fonction du corps change, et nous rentrons dans le cas des isoméries appelées métaméries par M. Berthelot.

On peut rapprocher de ces transformations métamériques certaines décompositions accompagnées d'une hydratation, que l'on observe avec les aldéhydes; ainsi la transformation, sous l'influence de la potasse, de l'aldéhyde benzoïque en alcool benzylique et acide benzoïque :



Le glyoxal $\begin{matrix} COH \\ | \\ CO^*H \end{matrix}$, se transforme de même en acide glycolique $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO^*H \end{matrix}$, dont l'anhydride ou *glycolide* est bien connu, et tout différent du glyoxal, dont il est l'isomère; sa formule est $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix} > O$.

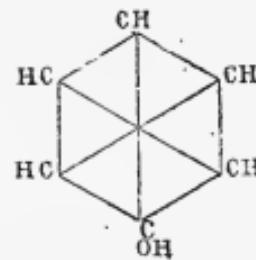
Enfin dans de nombreuses réactions chimiques la substitution d'un radical à un autre est accompagnée d'une transposition moléculaire; ainsi, le nitrite de la propylamine primaire donne de l'alcool isopropylique, les dérivés de l'hydrure de butyle normal se transforment en dérivés de l'isobutyle; nous trouverons de pareils exemples dans la série phthalique.

Nous pouvons dire que les réactions chimiques régulières sont soumises à l'influence de la température, de la concentration, et des corps qui interviennent soit directement, soit aussi indirectement et par leur seule présence, ou au moins sans que nous puissions nous rendre compte de leur action et trouver des traces des produits intermédiaires dans lesquels ils figurent. Les transpositions moléculaires, qui ne sont que des décompositions ou réactions chimiques accomplies dans l'intérieur de la molécule, s'accomplissent dans les mêmes conditions, et souvent suivent les réactions régulières, au fur et à

mesure que celles-ci s'effectuent; la molécule nouvellement formée éprouve des changements intérieurs.

Nous avons dit qu'une des raisons de ces transpositions était la symétrie; par exemple dans la formation de l'urée, de la benzidine, etc. Il se peut que dans les transformations réciproques des acides phénolsulfureux et oxybenzoïques des raisons analogues puissent intervenir; car il ne faut pas oublier que la notation est une convention, un système mnémonique, et s'il est probable que les atomes soient groupés entre eux comme nous le figurons sur le papier, nous n'en avons aucune espèce de preuve, même d'aperçu quelconque. Et en outre, les groupes ou radicaux qui figurent dans nos formules ne doivent pas être envisagés comme ayant une existence indépendante et des réactions constantes, ou du moins régulièrement déterminées; car ce que nous soumettons à l'action des réactifs est non pas un groupe ou radical, mais une molécule complète dont tous les atomes sont solidaires les uns des autres et agissent les uns sur les autres.

Il ne faut pas croire que les oxhydryles ou les groupes AzO^2 diffèrent dans la série grasse ou dans la série aromatique; ce qui diffère, c'est le reste de la molécule, qui imprime à l'hydroxyle ou au groupe AzO^2 des caractères tout autres que ne le ferait un groupe éthyle ou amyle. C'est à l'oubli de ce principe que nous devons cette bizarre assimilation des phénols aux alcools tertiaires, sous prétexte que dans le phénol le carbone auquel est attaché l'oxhydryle est relié à trois autres atomes de carbone. Il faut n'avoir jamais étudié le phénol, ou les alcools tertiaires, pour trouver une analogie entre eux, ou entre la benzine chlorée et le chlorure de pseudobutyle tertiaire. Les molécules entrent tout entières dans les réactions, et les similitudes des schémas ne font que constater des analogies dans les résultats obtenus. Ainsi dans la série grasse, les dérivés nitrés jouent le rôle d'acides, s'ils renferment des atomes d'hydrogène voisins du groupe AzO^2 ; le nitréthane et les deux nitropropanes, primaire et secondaire, forment des sels cristallisables; la potasse forme par exemple le sel $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{K}\text{AzO}^2$ avec le nitréthane. Ce sel, avec le brome, donne :



En traitant ce dérivé bromé par la potasse, on a un nouveau sel $\text{CH}_3\text{CBrK}\text{AzO}^2$ que le brome transforme en dérivé dibromé.

Le dérivé nitrobromé, traité par le nitrite de potasse donne un dérivé dinitré : $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{AzO}^2)_2$, qui est salifiable et forme le sel de potasse $\text{CH}_3\text{CK}(\text{AzO}^2)_2$ susceptible de se transformer en dérivé bromodinitré puis trinitré.

Dans la série grasse, les substitutions du groupe AzO^2 donnent un caractère acide aux atomes d'hydrogène voisins, et à un seul à la fois. Dans les dérivés aromatiques ces mêmes groupes AzO^2 donnent au groupe oxhydryle des phénols des caractères acides, comme dans l'acide picrique; et leur influence se retrouve dans la manière dont se font les substitutions. Pour ne citer qu'un exemple,

la métanitroparadichlorobenzine, fusible à 54°,5, traitée par le sulfure de potassium, échange un atome de chlore contre un groupe SH et donne un sulfure de chloronitrophényle ($C^6H^3Cl(AzO^2)S$; avec le sulfhydrate elle donne le chloronitrothiophénol $C^6H^3Cl(AzO^2)SH$. Son isomère, la dimétachloronitrobenzine symétrique, fusible à 63°,4, ne perd pas de chlore, mais le groupe AzO^2 est réduit et on a de la dichloraniline et du tétrachlorazoxybenzide ($C^6H^3Cl^2)^2Az^2O$. On voit que non seulement les homologues, mais même les isomères sont attaqués tout différemment, et il est impossible de meconnaitre dans ce fait l'influence réciproque des divers éléments qui déterminent l'individualité de chaque composé chimique.

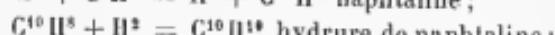
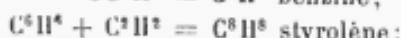
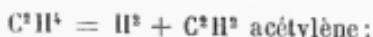
DES RÉACTIONS PYROGÉNÉES

Nous venons de voir l'influence de la température sur les réactions chimiques accomplies entre deux ou plusieurs molécules, ou bien dans l'intérieur même de la molécule, ce qui engendre des transpositions moléculaires à des températures élevées; les mouvements des atomes dans la molécule étant amplifiés, ou l'affinité réciproque des atomes étant modifiée, on observe des décompositions de la molécule avec formation de produits plus simples, souvent plus complexes quand il s'agit des carbures, jusqu'à ce qu'on arrive à la température à laquelle ne peuvent plus exister que le charbon, les carbures très pauvres en hydrogène et l'hydrogène libre.

En général, les composés organiques oxygénés tendent à former de l'eau et de l'acide carbonique, le résidu étant un anhydride ou un acide plus simple, comme il arrive avec la plupart des acides polybasiques. Pour les composés moins oxygénés et moins complexes, les deux réactions peuvent s'effectuer en même temps, et à des températures élevées elles se compliquent de l'action réciproque des produits de décomposition. Par exemple, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge de la vapeur d'alcool, on a :



et en outre

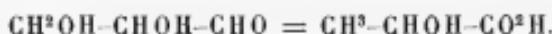


etc.; tous ces produits se forment en plus ou moins grande quantité suivant la température du tube et la durée de leur passage.

On peut ranger parmi les décompositions pyrogénées certains cas de transpositions moléculaires accompagnées de déshydratation, qui se passent en tubes scellés et en présence d'eau à haute température; ainsi quand on chauffe dans ces conditions du glycol, vers 225°, il se forme de l'aldéhyde. Cette action peut être favorisée par la présence de l'acide chlorhydrique ou sulfurique très dilué, ou des bases: ainsi M. Schutzenberger, en chauffant du sucre de canne avec de la baryte, a obtenu de l'acide lactique; on peut interpréter cette réaction en admettant d'abord une scission du sucre, glucose ou lévulose, résultant du dédoublement de la saccharose.



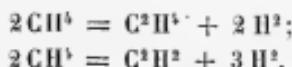
et ensuite, par transposition moléculaire, cette aldéhyde glycérique se changerait en acide lactique, au même titre que le glycol en aldéhyde



Quand on chauffe les sucres, ils donnent d'abord des anhydrides, glucosane, caramélane, acide caramélisque, résultant de condensations et déhydratations successives avec formation de groupes CO acétonique et CO²H acides; ainsi l'acide caramélisque dérive de six molécules de saccharose avec perte de quatre molécules d'eau; l'anhydride caramelinique provient de huit molécules de saccharose, etc. Finalement on obtient de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, du gaz des marais, de l'acide acétique, de l'aldéhyde, de l'acétone, du furfural, etc., et il reste du charbon presque pur.

Il est impossible jusqu'ici de formuler une loi générale des réactions pyrogénées; car elles dépendent surtout de la température à laquelle elles s'effectuent et des actions de masse; toutes sont des actions limites, et il s'établit entre les produits de la décomposition et leurs produits réciproques de réaction un équilibre variable suivant le degré de la température et la durée de son action, et, bien entendu, suivant leurs proportions relatives. Nous nous contenterons donc de passer en revue les différents cas de réactions qui ont été observés, et nous en tirerons les conclusions qui nous intéressent, relativement à la composition du goudron de houille, le plus répandu et le plus employé de tous les produits des réactions pyrogénées.

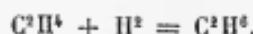
Gaz des marais. Le gaz des marais, au rouge, donne de l'éthylène et de l'acétylène avec formation d'hydrogène :



Éthylène. La chaleur le décompose en acétylène et hydrogène :



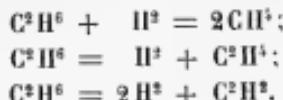
L'éthylène se combine par contre à l'hydrogène et donne de l'hydrure d'éthyle :



Avcc le gaz des marais, il donne du propylène :

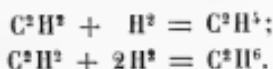


Hydrure d'éthyle. La chaleur le décompose en hydrogène, éthylène, acétylène et gaz des marais :



L'hydrogène est en quantité suffisante, en général, pour que cette dernière action soit très faible.

Acétylène. L'acétylène se combine à l'hydrogène pour former de l'éthylène ou de l'hydrure d'éthyle :



Mais il se polynierise sous l'influence de la chaleur seule en donnant, comme nous l'avons vu :

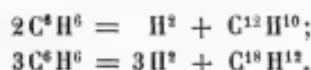


(réaction régulière).

L'éthylène et l'acétylène donnent un crotonylène :

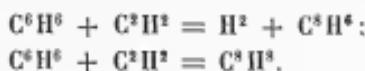


Benzine. Par la chaleur seule, elle donne du chrysène et du diphenyle, avec de l'hydrogène :

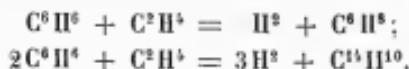


Il se forme en même temps de l'acétylène en petite quantité, et d'autres carbures peu étudiés ; on n'a jamais pu obtenir de la naphtaline dans cette réaction.

La benzine et l'acétylène donnent du phénylacétylène et du styrolène :

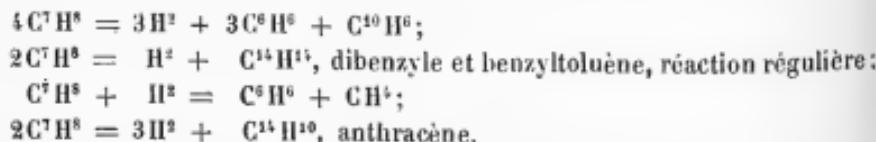


Avec l'éthylène, la benzine donne du styrolène et de l'antracène :



La benzine et le gaz des marais ou l'hydrogène ne réagissent pas ensemble au rouge. Avec l'ammoniaque, au rouge, la benzine donne de petites quantités d'aniline.

Toluène. Il se décompose par la chaleur en dibenzyle et anthracène :



Il se forme en même temps du chrysène et du benzérythrène.

Nylène. Il donne de la benzine, du toluène, de la naphtaline, de l'antracène

cène et des carbures supérieurs analogues au chrysène, au benzérythène, enfin probablement du styrolène. Le xylène provenait du goudron et bouillait vers 139°.

Ethylbenzine. Elle donne du toluène et de l'acétylène :

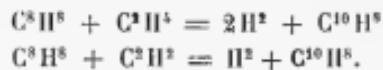


A une température pas trop élevée, elle se change d'abord en diméthylbenzine (xylène).

Cumène. On a trouvé dans ses produits de décomposition, de la benzine, du toluène, du xylène, de la naphtaline, des carbures bouillant de 250° à 320°; de l'anthracène, du chrysène, du benzérythène, de l'hydrogène, du gaz des marais, de l'éthylène et une trace d'acétylène. Le cumène provenait du goudron et bouillait à 160-165°.

Styrolène. Nous avons vu qu'il se produit par l'union de l'éthylène ou de l'acétylène et de la benzine.

Le styrolène et l'éthylène ou l'acétylène donnent de la naphtaline :



Avec la benzine, il donne de l'anthracène :



Naphthaline. La naphtaline et l'hydrogène donnent de la benzine et de l'acétylène, générateurs de la naphtaline :



La naphtaline et l'acétylène se combinent très rapidement et paraissent donner de l'anthracène :



Avec la benzine, la naphtaline donne au rouge blanc de l'anthracène :



La naphtaline et l'éthylène donnent de l'acénaphthène :



Anthracène. Avec l'éthylène, il donne de la benzine et de la naphtaline :



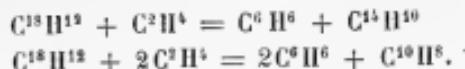
Avec l'hydrogène, il donne de très petites quantités de benzine et d'acétylène :



Chrysène. Avec l'hydrogène, il donne de la benzine et du diphenyle :

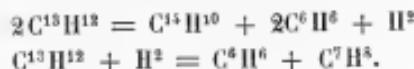


Avec l'éthylène, il donne de la benzine, de l'anthracène et de la naphtaline:

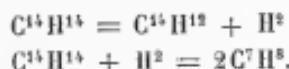


Enfin à ces recherches de M. Berthelot, effectuées dans des tubes de porcelaine au rouge, M. Barbier a ajouté les faits suivants, qu'il a découverts en opérant à 500-600 degrés dans des tubes de verre :

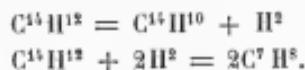
Le *diphényleméthane* donne de l'anthracène, de la benzine et du toluène :



Le *dibenzyle* donne du toluène et du stilbène ou du phénanthrène :



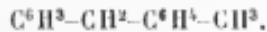
Le *stilbène* donne du toluène et du phénanthrène exempt d'anthracène :



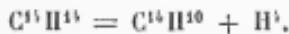
Parmi les dicrésyles, le seul qui nous donne des résultats nets, est l'*ortho-dicréstyle*, qui donne du toluène, de l'anthracène et du phénanthrène :



Le *benzylcrésyle*, mélange des deux isomères ortho et para, a pour formule :

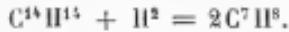


L'*ortho* seul réagit suivant l'équation :



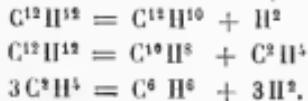
en donnant de l'anthracène mêlé d'un peu de phénanthrène.

L'hydrogène réagit ensuite sur le mélange des carbures en donnant :



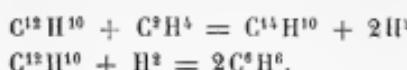
Le *phénylxylylène* brut obtenu par la réaction de la benzine sur le chlorure de toluyle brut, préparé en chlorant dans la vapeur le xylène du goudron de houille, donne de la benzine, du paraxylène, de l'anthracène et un peu de phénanthrène. Nous croyons cependant que la réaction est plus complexe.

Les huiles de houille volatiles à 245-250 degrés (formées principalement de méthynaphtalines) se transforment à 500-600 degrés en acénaphthène, benzine et naphtaline :



Le diphenyle et l'éthylène, en passant dans un tube de porcelaine chauffé au

rouge, ont donné de la benzine, du styrolène et de la naphtaline, puis de l'anthraèène et surtout du phénanthrène :



Les autres réactions s'expliquent par la décomposition de l'éthylène en hydrogène et acétylène, et action de ce dernier corps sur la benzine.

En résumé, on voit que dans toutes les réactions pyrogénées, la décomposition est limitée et contrebalancée par une reconstitution inverse, comme dans les dissociations, et que, dans la plupart des cas, ces actions sont très complexes.

Nous n'avons aucune notion exacte sur les phases de la formation du goudron, dans laquelle se passent certainement les réactions que nous venons de décrire, et probablement bien d'autres encore.

Chaque sorte de houille se comporte différemment à la distillation, et fournit des proportions différentes de produits de décomposition ; et même si l'on fait varier la température, avec la même houille on peut obtenir des rendements très différents ; plus la température sera élevée et rapidement atteinte, plus on aura de gaz et moins on aura de goudron ; et le goudron à basse température renferme du photogène, de l'huile solaire, de la paraffine, carburants de la série grasse ; tandis que le goudron préparé en poussant vivement la température jusqu'au rouge vif, renferme la benzine, la naphtaline, l'anthracène, etc., en même temps qu'il se forme beaucoup plus de gaz ; aussi l'intérêt des fabricants de gaz est-il de distiller le plus haut et le plus vite possible.

On sait de plus que les houilles les plus riches en hydrogène produisent le plus de goudron.

Dans la fabrication du coke métallurgique, le goudron obtenu renferme moins de benzine et de phénol et plus de toluène que l'autre ; il est plus riche en produits volatils liquides et contient un phénol à point d'ébullition élevé qui lui est particulier. On a trouvé aussi que plus il y avait de naphtaline, plus on pouvait retirer d'anthracène du produit traité.

Nous donnons ici la liste des produits extraits du goudron, et nous les rangons d'après leurs propriétés en indiquant dans quel produit de la rectification il se trouve, soit dans les huiles légères, moyennes ou lourdes :

	FORMULES	DENSITÉ.	POINT de fusion	POINT d'ébullition.	HUILE qui le renferme.
<i>Carbures saturés.</i>					
Hydrure de méthyle.	C H ⁴				Gaz.
» d'éthyle.	C ² H ⁶				"
» de propyle.	C ³ H ⁸		- 20°		"
» de butyle normal	C ⁴ H ¹⁰		+ 1°		"
» d'amyle normal.	C ⁵ H ¹²	0,626 à 17°	37-39°		Légère.
» d'isomamyle.	"	0,628 à 18°	30°		" (Boghead.)
» d'hexyle uormal.	C ⁶ H ¹⁴	0,663 à 17°	69-71°		"
» d'heptyle normal.	C ⁷ H ¹⁶	0,6886 à 15°	98°		"
Éthylisoanyle.	"	0,697 à 0°	90,3°		"
Hydrure d'octyle.	C ⁸ H ¹⁸	0,719 à 0°	119-120		"
» d'isoctyle	"	0,7188 à 0°	124°		"
» de nonyle.	C ⁹ H ²⁰		130°		"
» d'isononyle ?	"		130°, 8		Moyenne (Boghead).
» de déeyle ?	C ¹⁰ H ²²	0,736 à 18°	158°		"
» d'isodéocyle ?	"	0,737 à 16°	170-171°		"
» d'undéocyle	C ¹¹ H ²⁴	0,765 à 16°	180-182°		"
» de duodéocyle.	C ¹² H ²⁶	0,757 à 18°	200-202°		"
» de tridéocyle	C ¹³ H ²⁸	0,778	218-220°		"
» de quatuordéocyle.	C ¹⁴ H ³⁰	0,796	236-240°		"
» de quindéocyle.	C ¹⁵ H ³²	0,809	258-262		"
» de sédéocyle.	C ¹⁶ H ³⁴		280°		"
Paraffines.	C ¹⁷ H ³⁶		40-60°		"
<i>Série éthylénique.</i>					
Éthylène.	C ² H ⁴				Gaz.
Propylène.	C ³ H ⁶				"
Butylène normal.	C ⁴ H ⁸		- 5°		"
Pseudobutylène.	"		+ 1°		"
Isobutylène.	"		- 8°		"
Amylene.	C ⁵ H ¹⁰	0,635 à 10°	+ 39°		Légère
Hexylène.	C ⁶ H ¹²	0,6996 à 0°	68-70°		" (Boghead.)
Heptylène.	C ⁷ H ¹⁴	0,718 à 18°	96-99°		"
Hexahydrure de benzine. . . .	C ⁶ H ¹²	0,76	69°		" (pétrole Caucase)
» de toluène.	C ⁷ H ¹⁴	0,772	97°		"
» d'isoxylène	C ⁸ H ¹⁶	0,777	118°		"
<i>Série acétylénique.</i>					
Acétylène.	C ² H ²				Gaz.
Crotonylène.	C ⁴ H ⁶			18°	"
Hexoxylène.	C ⁶ H ¹⁰	0,71 à 13°	80°		Légère.
Supérieurs.	C ¹² H ²⁰		210°		Moyenne.
	C ¹⁴ H ²⁴		240°		Lourde.
	C ¹⁶ H ²⁸		280°		"
Nonone.	C ⁹ H ¹⁴		174°		Moyenne.
<i>Série benzénique.</i>					
Benzine.	C ⁶ H ⁶	0,901 à 15°	4,5-7°	80°,4	Légère.

	FORMULES	DENSITÉ.	POINT de fusion	POINT d'ébullition.	HUILE qui le renferme.
Toluène	C ₇ H ₈	0,884 à 0°.		111°	Légère.
Xylène ortho	C ₈ H ₁₀	0,877 à 0°.		141-143°	"
" méta.	"	"		137-138°	"
" para.	"	0,8625 à 18°,5	45°	136-137°	"
Pseudocoumarin.	C ₉ H ₁₂			165-166°	"
Mésitylène.	"			163°	"
Styrolène.	C ₈ H ₈	0,876 à 16°		145°	"
Hydrure de styrolène.	C ₈ H ₁₀				
Naphthaline.	C ₁₀ H ₈	0,9778 à 79°,2	79°,2	217°	Moyenne.
Dihydrure.	C ₁₀ H ₁₀			200-210°	"
Tétrahydrure.	C ₁₀ H ₁₂			190°	"
Méthylnaphthaline.	C ₁₁ H ₁₀		—18°	242°	"
Acénaphthène.	C ₁₂ H ₁₀		100°	285°	Lourde.
Hydrure.	C ₁₂ H ₁₂			260°	"
Diphényle.	C ₁₂ H ₁₀		70°,5	254°	"
Fluorène.	C ₁₃ H ₁₀		113°	295°	"
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀		213°	360°	Graisses.
Dihydrure.	C ₁₄ H ₁₂		106°	305°	"
Hexahydrure.	C ₁₄ H ₁₆		63°	290°	"
Méthylanthracène.	C ₁₅ H ₁₂		208-210°		"
Phénanthrène.	C ₁₄ H ₁₀		99-100°	340°	"
Pseudophénanthrène ?	C ₁₄ H ₁₂		115°		"
Synanthrène.	C ₁₅ H ₁₀		189-195°		"
Fluoranthrène.	C ₁₅ H ₁₀		109°		"
Pyrène.	C ₁₆ H ₁₀		142°	apr. 360°	"
Chrysène.	C ₁₈ H ₁₂		245°	340°	"
Chrysogène.			280-290°		"
Rétène	C ₁₆ H ₁₀		98-99°	350°	"
Succisotérène ?			160-162°	apr. 300°	"
Picène.	C ₂₂ H ₁₆		345°		"
Benzérythrène.	C ₂₆ H ₁₈		307-308°		"
Bitumène.					"
<i>Corps oxygénés.</i>					
Alcool méthylelique ?	CH ₃ O	0,798 à 20°		63°	Légère.
" éthylelique.	C ₂ H ₅ O	0,794 à 15°,5		79°	"
Acide acétique ?	C ₂ H ₄ O ₂		16°	119°	Eau ammon. légère.
Phénol.	C ₆ H ₅ O	1,034 à 40°	42°	184°	Moyenne.
Crésylon ortho.	C ₇ H ₈ O		31°	185°	"
" méta.	"			195-200°	"
" para	"	1,044 mél.		198°	"
Xylénol: CH ₃ -1,2-OH-4-. . .	C ₈ H ₁₀ O		61°	225°	"
" 1,3 2 . . .	"		73°	216°	"
" 1,3 4 . . .	"	1,0362 à 0°		211°,5	"
" 1,4 3 . . .	"		74°,5	212°	"

	FORMULES	DENSITÉ.	POINT de fusion	POINT d'ébullition	HUILE qui le renferme.
<i>Corps sulfurés.</i>					
Soufre.	S				(Eau ammon.)
Sulfhydrate d'ammoniaque.	(AzH ⁴) ² S				*
Sulfocyanure d'ammonium.	AzH ⁴ CSAz				
Sulfure de carbone.	CS ²		47°		Légère.
Oxysulfure de carbone.	COS				Décomposé.
Mercaptan méthylique.	CH ³ SH		20°		Légère.
» éthylique.	C ² H ⁵ SH	0,831	36°		"
Sulfure de méthyle.	(CH ³) ² S	0,845	41°		"
» d'éthyle.	(C ² H ⁵) ² S	0,825	91°		"
Thiophènes (et homologues).					
<i>Corps azotés neutres.</i>					
Cyanure de méthyle.	CH ³ CAz	0,835		77°	Légère.
Méthyle carbétylamine.	CH ³ .AzC	0,76	-45°	5,9	"
Pyrrol.	C ⁵ H ⁵ Az	1,077		133°	"
Carbazol.	C ¹⁰ H ⁹ Az		238°	335°	Graisses.
Phénynaphthylcarbazol.	C ¹⁶ H ¹¹ Az		336°	apr. 440	"
<i>Bases.</i>					
Méthylamine, éthylamine, cte.?					(Eau ammon.)
Cespiteine.	C ⁵ H ¹³ Az	Plus léger que l'eau		95°	Légère.
Aniline.	C ⁶ H ⁵ Az	1,020 à 16°	-8°	182°	"
Pyridine.	C ⁵ H ⁵ Az			116°,7	"
Picoline.	C ⁶ H ⁷ Az	0,9613 à 0°		135°	"
Lutidine.	C ⁷ H ⁹ Az	0,9467 à 0°		154°,5	"
Collidine.	C ⁸ H ¹¹ Az	0,921 à 0°		179°	"
Parvoline.	C ⁹ H ¹³ Az	0,966		188°	"
Coridine.	C ¹⁰ H ¹⁵ Az	0,974 à 22°		211°	"
Rubidine.	C ¹¹ H ¹⁷ Az	1,017 à 22°		230°	
Viridine.	C ¹² H ¹⁹ Az	1,024 à 22°		251°	"
Quinoléine.	C ⁹ H ⁷ Az	1,081		238°	"
Iridoline.	C ¹⁰ H ⁹ Az			232-257°	"
Cryptidine.	C ¹¹ H ¹¹ Az			274°	"
Acridine.	C ¹³ H ⁹ Az		107°	360°	Graisses.

COMPOSITION DES DIVERS GOUDRONS

Goudron de houille. — Nous ne nous occuperons ici que des goudrons de houille pure. Les goudrons renferment toujours une certaine quantité d'eau dont on ne peut les décanter complètement; on la sépare par la chaleur, qui rend le goudron plus fluide, et permet la décantation de la partie aqueuse. Cette eau ne dissout pas les principes du goudron, qui se maintiennent réciproquement en dissolution; elle est surtout riche en sels d'ammoniaque, avec très peu de sels de méthylamine et d'éthylamine.

On évaluait, en 1875, à 130,000 tonnes la production de goudron de gaz en An-

gleterre, à 10,000 tonnes celle de la Belgique, et 35,000 tonnes celle de la France. Les estimations actuelles portent à 410,000 tonnes la quantité de goudron traitée en Angleterre, et à 550,000 tonnes la quantité distillée en Europe.

Le premier traitement que subit le goudron, est le fractionnement en huiles légères, moyennes et lourdes; le brai reste comme résidu. On donne le nom d'huiles légères à tout ce qui a une densité inférieure à 1; et les huiles lourdes sont récoltées à partir de 200° environ. Telle est la classification d'après laquelle nous allons donner quelques exemples d'analyses de goudron.

La houille grasse à longue flamme donne en moyenne, pour 100 kilogrammes :

Gaz	23 mètres cubes (titre, 6 bougies 2/3).
Coke tout venant	63 kilogrammes.
Goudron.	6 kilogrammes.
Eau ammoniacale	8 litres. =

D'autres expériences ont été faites dans des conditions exceptionnelles par M. Thenius. Il a distillé la houille à basse température, en montant progressivement; et dans une autre série d'essais, il a opéré la distillation par la vapeur surchauffée.

100 parties de houille ont donné :

	Distillation lente.	Vapeur.
Goudron	5,5	6,8
Eau ammoniacale	11,3	indéterminé.
Coke	68,2	6,8

Ces goudrons, comparés à celui que fournissait la même houille dans l'usine à gaz, ont fourni pour 100 :

	Usine.	Distillation lente.	Vapeur.
Eau ammoniacale.	4,0	4,3	6,22
Huile légère brute D 0,9.	4,0	30,32	35,34
Huile lourde brute D 1,02.	32,0	38,13	32,53
Huile paraffinée	0,0	0,0	13,68
Brai.	56,0	18,73	16,03
Gaz et pertes	4,0	8,25	6,
	100,0	100,00	100,00

Mais dans la pratique on n'a jamais obtenu les résultats des deux dernières colonnes.

Le rendement moyen de la houille en goudron est de 5 à 6 p. 100; à Saint-Étienne on a 4 p. 100; en Prusse 7 p. 100 environ.

M. Crace Calvert a analysé de nombreux échantillons de goudron anglais. Voici les moyennes qu'il a obtenues :

	Wigan cannel-coal.	Newcastle.	Staffordshire.
Huiles légères	9	2	5
Phénols.	14	5	9
Huiles lourdes	40	12	35
Naphthaline.	15	58	22
Résidus.	22	23	29

Les goudrons récoltés dans la distillation de la houille faite en vue de la fabrication du coke, et pratiquée à une température plus élevée que pour faire le gaz, renferment moins de benzine et de phénol, plus de toluène et de carbures supérieurs. Leur production pourrait être évaluée à 120,000 tonnes, correspondant à 3 millions de tonnes de coke vendues par an.

Nous empruntons au rapport de M. Wurlz sur l'exposition de Vienne une composition moyenne de goudrons anglais, qui diffère sensiblement des chiffres que nous venons de citer :

Moyenne des goudrons anglais.

Huile légère à 25°	1,8 à 2 p. 100
Huile lourde	24,0 à 26
Huile à anthracène	0,95 à 1
Brai	65 à 66
Pertes, eau, etc.	7,0 à 6

M. Lunge a obtenu dans son usine, pour 1000 kilogrammes :

Eaux ammoniacales	13,4 litres.
Portions très volatiles	24,5-35,6 en moyenne 28,3 litres.
Huiles légères	60,4-67 litres.
Huiles lourdes	303,8 litres.
Brai sec	550 kilogrammes.

Et avec des houilles de diverses provenances, par tonne anglaise de 1,016 kilogrammes, en litres :

	Coventry au laboratoire.	Wolverhampton au laboratoire.	Charbon anglais. Usine.	Minimum à prévoir.
Portions très volatiles	27,25	37,47 lit.	27,25 lit.	*
Huiles légères	96,53	78,36	68,17	*
Benzols 50 p. 100	13,03	13,14	15,00	13,90 litres.
Naphtes à carburer les gaz . .	12,23	15,77	10,91	11,28
Huile d'éclairage	15,95	8,68	6,81	7,36
Huile lourde totale	378,33	367,14	363,5	363,50
Brai sec	562,60 kilog.	511,80 kilog.	538,80 kilog.	538,80 kilog.

D'après la Chimie de Stohmann-Kerl, on aurait eu dans des usines allemandes :

	Usine du Sud.	Nord.	Nord.
Huile légère	40,5	8,4	8,90
" moyenne		9,4	10,65
" lourde	27,0	23,9	24,63
Brai	57,0	50,9	50,90
Eaux ammoniacales et pertes . .	5,5	7,4	4,90
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

On récolte aujourd'hui dans l'appareil de MM. Pelouze et Audouin un goudron particulier, abandonné par le gaz qui l'entraînait; ce goudron est très riche en essences légères, environ 20 p. 100.

Voici encore un tableau détaillé de la composition moyenne du goudron et des différents produits qu'on en retire, pour 100 parties (Muspratt, et d'autre part *Chem. Industrie*, 1879).

Tableau de Muspratt.

		Chem. ind.
5,5 eaux ammoniacales et pertes.	5,50.	15,2
	0,55 benzine avant 100°	1,4 pour couleur d'aniline.
	1,85 " 100-130° ..	0,8
	0,48 " 130-150° ..	
10,5 huiles légères et moyennes.	1,10 " 150-180° ..	eau à détacher. 0,6
	1,25 " 180-200° ..	
	0,33 phénol cristallisé.	0,2
	0,48 phénols liquides	0,3
27,0 huiles lourdes.	3,20 crésylol et homologues.	
	23,0 huile lourde pour imprégner les bois.	24,0
57,0 brai.	11,9 huile de graissage.	
	23,4 brai sec.	55,0
	21,7 gaz et carbures supérieurs non utilisés.	
6,26	perre. 6,26 Naphtaline.	3,7
<u>100,00</u>	<u>100,00</u> Anthracène pur.	0,2

Les huiles légères ou naphtes sont composées presque uniquement de la série des carbures benzéniques, avec de très petites quantités de bases et de phénols. Voici la composition des naphtes extraits par la vapeur.

		Densité.	
I.	Naphtes du goudron de l'usine à gaz de Hambourg	0,964	
II.	" " anglaise de Berlin.	0,947	
III.	" " municipale.	0,932	
	I	II	III
Avant 100°.	20,9	14,2	23,3
100-130°.	5,9	13,2	8,0
130-160°.	8,7	19,6	15,2
160-200°.	16,0	16,6	23,9
Reste.	<u>58,5</u>	<u>36,4</u>	<u>29,6</u>
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Les naphtes suivants proviennent de distillation à feu nu des goudrons mentionnés plus haut (Stohmann-Kerl).

Usine du Sud de l'Allemagne. .	Avant 100°.	10,6
	100-130°.	5,0
	130-180°.	23,3
	180-200°.	18,3
	Reste.	42,8
		<u>100,0</u>
Usines du Nord de l'Allemagne. .	Avant 100°.	20,3
	100-140°.	7,1
	140-180°.	21,5
	Reste.	56,0
		<u>100,0</u>

Les liquides condensés dans les canalisations de gaz sont analogues aux naphtes et renferment de 3 à 6 p. 100 de parties volatiles avant 100°, 5 à 8 p. 100 de 100° à 130°, 5 à 15 p. 100 de 130° à 150°, 19 à 36 p. 100 de 150° à 180°, en tout de 47 à 76 p. 100 de produits passant avant la naphtaline. Ils renferment aussi du sulfure de carbone et des mercaptans.

Les huiles moyennes ont donné :

	I. Extraites du goudron de l'usine à gaz de Hambourg.	II. " " anglaise de Berlin.
	I	II
400-180°	44,1	9,2
180-200°	41,3	25,1
200-203°		19,2
200-250°	38,7	
Perte.	5,7	36,5
	<hr/>	<hr/>
	400,0	100,0

Pour la composition des phénols extraits par la soude des carbures bruts, nous trouvons les renseignements suivants :

Fabrique du sud de l'Allemagne, phénols des huiles légères :

34,7 p. 100 phénol, 186-203°, dont 13,4 phénol pur cristallisé, le reste étant liquide.

Fabrique du sud de l'Allemagne, produit des huiles lourdes :

44,8 p. 100 phénol, 186-203°, restant liquide et très riche en crésylol.

Fabrique de Saxe, huiles légères :

33,4 p. 100 phénol, 186-203°, dont 13,9 de phénol cristallisé, le reste liquide.

Fabrique de Saxe, du Rhin et de Vienne :

30,4 p. 100 phénol, 186-203°, dont 6 de phénol cristallisé, le reste liquide.

Un autre échantillon provenant d'huiles diverses mélangées, a donné 43,7 p. 100 de phénol brut, dont 29,8 de cristallisé, le reste liquide.

D'autres huiles légères de l'Allemagne du sud et de Saxe ont donné 44 p. 100 de phénol brut, dont 28 de cristallisé.

En résumé, avec M. Duprey, nous pouvons considérer les goudrons comme donnant par le traitement actuel, pour mille :

Eaux ammoniacales	14 litres.
Naphtes.	20-40 kilogrammes.
Huiles légères	70-80
Huiles lourdes	230-250
Graisse à anthracène	100-110
Brai see	450

Le tableau synoptique suivant résume la marche usitée dans les usines qui travaillent le goudron :

GOUDRON

38-150°, huiles légères brutes.	150-200°, huiles moyennes brutes.	200-350°, huiles lourdes brutes.
		350-400°, graisses à anthracéne.

RECTIFICATION

Avant 140°, naphte.	Avant 130°, réuni au naphte.
Au-dessus de 140°, réuni aux huiles moyennes.	130-200°, huiles moyennes rectifiées

ÉPURATION PAR VOIE HUMIDE

Phénols.

Naphte épuré.	Huiles moyennes épurées rectifiées.	Huiles lourdes épurées.
---------------	-------------------------------------	-------------------------

DISTILLATION

30-80°, alliole, dissolvant.	140-190°, huiles moyennes, eau à détacher, dissolvant; ou bien employées pour l'éclairage.	Avant 230°, huiles à naphtaline.
80-115°, benzole.	Au-dessus de 190°, réuni aux huiles lourdes.	230-290°, huiles d'éclairage ou de graissage.
115-150°, benzines à détacher.		290-360°, huiles à anthracéne.

PURIFICATION

(Benzole).		(Huiles à naphtaline).
80-83°, benzine.		Naphtaline.
83-100°, benzols.		Le reste réuni aux huiles moyennes.
100-112°, toluène.		
Quelquefois 125-140°, xylène.		
Le reste est mélangé avec les benzines à détacher.		

Outre les goudrons de houille qui sont les plus abondants, et qui renferment principalement les carbures de la série aromatique, on peut rencontrer dans l'industrie les goudrons de bois, obtenus en même temps que l'acide pyrolytique, l'alcool méthylique et l'acétone. Le rendement est de 7 à 10 p. 100 du bois. Leur composition varie suivant la nature du bois, le mode et la température de la carbonisation. Le procédé en meule donne un goudron peu coloré, riche en paraffine; ceux obtenus par la distillation sont noirs et renferment de la naphtaline. Ils se dédoublent en eaux acides, huiles légères et huiles lourdes. Les huiles renferment de l'alcool méthylique, de l'acétate de méthyle, de l'acétone, puis de 100 à 150 degrés de l'oxyde de mésityle, et les hydrocarbures de la série benzénique. Les huiles lourdes, surtout celles du goudron de hêtre, contiennent, outre des carbures liquides dont plusieurs sont plus légers que l'eau, du phénol, du crésylool, de la pyrocatachine et son éther monométhylique, le galacol (et très probablement son éther diméthylique); le xylénol, l'homopyrocatachine et son dérivé monométhylé le créosol, le phlorol, l'acide diméthylpyrogallique, etc.

Le goudron de chêne renferme surtout de l'acide pyroligneux, de la créosote et des carbures de la série benzénique et naphthalique.

Les goudrons de pin et de sapin sont analogues ; dans certains d'entre eux on a isolé une quantité notable de résine.

Le goudron de bouleau est distillé et donne un phénol particulier qui sert à parfumer le cuir dit de Russie.

On a préparé encore les goudrons de fucus et de varechs.

Les goudrons de hêtre, les plus communs, diffèrent sensiblement suivant qu'ils ont été obtenus par carbonisation ou par distillation, comme le montre le tableau suivant :

			Densité.
I.	Goudron de l'Autriche-Suisse	1,073	Carbonisation.
II.	" Bohème	1,116	
III.	" Linz (Tyrol)	1,16	Distillation.
IV.	" Salzbourg	1,18	
	I	II	III
Eau acide	20	10	7
Huiles légères, 70-250° . . .	10 D. 0,966	5 D. 0,977	11 D. 1,014
Huiles lourdes	15 D. 1,014	15 D. 1,021	20 D. 1,029
Brai	30	63	60
Pertes	5	2	2
			IV
			20

Le goudron du bois distillé pour faire du gaz, ressemble tout à fait par l'aspect et la composition au goudron de houille ; il renferme au lieu de galactol et de paraffine, de la benzine, du toluène, du phénol, de la naphtaline, etc., et au lieu des bases pyridiques, les bases aromatiques et grasses.

Goudrons de marcs de pommes. — Ce goudron, qui se rencontre dans les pays à cidre, a été étudié par M. G. Tissandier : il donne les produits suivants :

Eau		30,5
31 p. 100, essences à 15° Cartier.	Benzine Phénol Créosote Divers et perte Huile paraffinée Paraffine Charbon léger Perte	18,0
		8,0
		3,0
		5,0
		4,5
38,5 p. 100 de brai		11,0
		21,0
		2,0

Avec ces goudrons et l'acide nitrique, il se forme un acide jaune très tinctorial, qui diffère de l'acide picrique.

Goudrons de tourbe. — La tourbe d'Irlande donne 2 à 3 p. 100 de goudron ; celle de Bavière ; 4 à 5 p. 100, celle de Hanovre, 9 p. 100 environ.

Les goudrons de tourbe ont donné à l'analyse (Dictionnaire de Wurz) :

	Bavière.	Bavière.	Hanovre.	Cobourg.	Russie.	Irlande.
Photogène	8,90	7,32	19,50 D. 0,830	20,60	20,40	
Huiles lourdes . . .	22,70	21,70	19,50 D. 0,870	26,60	20,40	50-56
Huiles paraffinées .	39,70	46,00				
Paraffine			3,30	3,18	3,40	4,5-5,3
Asphalte	22,60	12,70	17,20	17,20	25,60	
Créosote			40,50			
Pertes	6,20	12,20		32,50	30,20	

On y a trouvé de l'éthylamine, de la césipine, la pyridine, la picoline, la lutidine, la collidine.

Les eaux qui distillent sont acides, et renferment surtout des acides acétique, butyrique, pyrogallique, et un peu d'hydrogène sulfuré.

M. Vohl affirme que le photogène ou essence légère est un carbure pur de densité 0,835.

Nous donnons enore l'analyse faite par M. Vohl d'un goudron de tourbe de Frise.

La tourbe donnait 7 à 8 p. 100 de goudron, qui renfermait :

Huile légère, densité 0,820 à 0,825	11,4 p. 100
Huile solaire 0,840 à 0,845	6,5
Huile de graissage . 0,861 à 0,875	3,7
Paraffine.	1,7
Acide et phénol	28,3
Brai.	19,3
Pertes	26,9
	100,0

L'eau aeide condensée renfermait :

Acide acétique de densité 1,063	4,60 p. 100
Alcool méthylque. 0,870	0,76
Ammoniaque.	0,09
Acide gras divers, butyrique, valérique, etc.	0,20
Eau.	97,35
	100,00

Goudrons de lignites. — Les lignites présentent encore un certain intérêt à la distillation, comme source de paraffine, depuis que la découverte du pétrole d'Amérique a tué à peu près complètement la production d'essence minérale en Europe. C'est surtout en Saxe-Thuringe, près de la ville de Halle, que se fait l'exploitation des lignites. Les produits employés sont très fusibles et édent à l'alcool une résine fondant à 70 degrés. Chauffés au rouge sombre, ils donnent environ 4 à 5 p. 100, quelquefois 10 p. 100 de goudron; la production de ce goudron en Saxe s'élevait, en 1871, à 704,349 quintaux, d'après le rapport de M. Wurtz à l'exposition de Vienne.

Ces goudrons s'altèrent à l'air en absorbant l'oxygène.

Voici quelques analyses de goudron de lignites :

	Bavière.	Bavière.	Cassel.	Bavière.	Bohème.
Photogène (D. 0,815 à 0,833)	8,0	9,1	16,4 D. 0,820	10,6 D. 0,820	10,5 D. 0,820
Huile solaire (D. 0,870 à 0,920)	45,3	38,9	27,1 D. 0,86	19,4 D. 0,86	10,2 D. 0,86
Huile lourde à graisser (D. 0,920 à 0,950)	"	"	"	"	5,5
Huile parafinéeuse.	28,3	39,4	"	"	"
Paraffine.	"	"	4,3	1,25	2,1
Brai.	"	"	14,3	16,9	8,0
Créosote et pertes.	19,0	12,6	37,9	51,6	53,9

Ces huiles renferment surtout des carbures gras saturés C^nH^{n+2} et éthylé-

niques C^nH^{2n} , puis une petite proportion de carbures benzéniques C^nH^{2n-6} ; ils renferment non pas de la naphtaline, mais bien de la paraffine.

Le brai des goudrons de lignite est très estimé pour la fabrication de l'asphalte.

Goudrons de schistes. — Les schistes d'Autun donnent environ 8 p. 100 d'eaux ammoniacales et 8 p. 100 de goudron.

Ce goudron fournit 44 p. 100 de photogène, de densité 0,805, 14 p. 100 d'huile lourde de paraffine, et le reste de pertes et de brai.

Voici quelques analyses de goudrons d'autre provenance :

Provenance du schiste	{ Werthen, près Bielefeld (Westphalie).	Angleterre.	Westphalie.
Huile légère	10,5 D. 0,879	24,3 D. 0,820	27,5 D. 0,820
Huile lourde	7,35 D. 0,955	4,0 D. 0,86	13,7 D. 0,86
Huile paraffinée	2,64	0,12	1,1
Brai	6,2	10	12,5
Créosote et pertes		25,3	145,2

Les schistes les plus employés sont les schistes bitumineux d'Écosse, ou *boghead*. Ce minéral donne fort peu de goudron et un gaz très éclairant, employé surtout pour l'éclairage particulier des établissements industriels; ou bien si on le distille à basse température (400 à 450°), on a un goudron très riche en carbures légers de la série saturée, propres à l'éclairage; la distillation se fait à la vapeur surchauffée ou dans un bain de plomb fondu, et le résidu charbonneux est utilisé comme absorbant et désinfectant.

Certains fabricants ont la fâcheuse habitude de distiller des mélanges de boghead et de houille, afin d'augmenter le pouvoir éclairant du gaz. Si la quantité de boghead dépasse 5 p. 100, la benzine et le toluène sont mélangés de carbures saturés, et l'anthracène, de paraffine, dont on ne peut les débarrasser par aucun moyen.

Le boghead a donné à l'analyse (Payen) :

Matières bitumineuses	77,0
Silicate d'alumine	20,5
Chaux, magnésie, traces de sulfure de fer	1,7
Eau	0,8
	100,0

M. Grace-Calvert a trouvé pour ce goudron :

Huile légère	12 p. 100
Huile lourde épurée	30
Phénol	3
Paraffine	41
Brai	14

Un autre échantillon a fourni à la distillation, pour 100 kilog. :

Gaz	3 à 3 ^{me}
Huile brute	40
Huiles légères de condensation	1,3
Eau ammoniacale	6
Résidu charbonneux	50

Le résidu charbonneux renferme 30 p. 100 de charbon et matière organique : incinéré, il laisse :

Silice	59,25
Alumine.	39,98
Chaux et magnésie	0,41
Potasse	0,40
Oxyde de fer	0,56
	<hr/>
	100,00

Ce silicate d'alumine à peu près pur sert à polir les métaux ou à fabriquer l'alun.

Les huiles brutes de bog-head ont pour densité 0,850 à 0,860. Les meilleures sont celles qui sont d'un beau vert foncé.

Les huiles légères de condensation, de densité moyenne 0,790, ont, après purification et distillation, une densité de 0,710 à 0,720; elles servent au dégraissage, au nettoyage des gants, et dans certaines fabriques à l'extraction de la quinine.

Les 40 p. 100 d'huiles brutes, épurées par l'acide sulfurique, la chaux et la distillation, donnent :

Huiles légères d'éclairage	D. 0,805	45,0
Huiles lourdes.	D. 0,830	2,7
Huiles paraffinées	D. 0,860	4,2
Brai		6 à 7
Eaux, pertes et gaz		

Le schiste du lias de Souabe donne des huiles très riches en anthracène.

DÉDOUBLEMENT PYROGÉNÉ DES HUILES LOURDES

Comme les huiles moyennes, servant à l'éclairage, ont fortement baissé de valeur depuis l'introduction des pétroles d'Amérique, tandis que la benzine et l'anthracène, consommés de plus en plus par l'industrie, acquéraient une valeur de plus en plus forte, il était séduisant de chercher à transformer les carbures moyens, par les réactions pyrogénées que nous avons mentionnées plus haut, en benzine ou carbures légers d'une part, anthracène ou carbures lourds de l'autre. Mais ces réactions, qui s'effectuent assez régulièrement dans le laboratoire de chimie, quand il n'est pas question du rendement obtenu et qu'il s'agit sciemment de vérifier ou de réaliser une équation chimique, n'ont pu être appliquées industriellement, à cause de la lenteur avec laquelle elles s'accomplissent.

Ainsi en faisant passer des huiles de goudron de houille bouillant à 140-150 degrés, dans des tubes remplis de charbon de bois et chauffés au rouge, on a obtenu 90 p. 100 d'huiles; la portion bouillant de 160 à 210 degrés en a donné 77 p. 100; le reste était du gaz très éclairant. Ces huiles renfermaient un peu de benzine, de toluène et d'anthracène.

On est arrivé au même résultat en puisant le gaz et les parties volatiles à

l'endroit le plus chaud et par un tube étroit et chauffé également à sa naissance : on a obtenu bien plus d'huiles légères et moins d'huiles lourdes, et le coke est beaucoup plus compacte et plus dur.

Une huile de goudron de lignites, bien débarrassée de paraffine par cristallisation (densité 0,915-0,920, commençait à bouillir à 190 degrés ; à 280, il avait distillé 24 p. 100 ; à 320, 72 p. 100 ; il restait 28 p. 100 de paraffine et d'huile) ; elle a donné par le même traitement 56 p. 100 de gaz, 4 p. 100 de benzine mélangée de toluène, et 0,9 p. 100 d'anthracène brut. Une huile qui bouillait à un point plus élevé a donné 63 p. 100 de gaz.

Le pétrole et les huiles minérales ont donné par le même traitement de la benzine et du toluène, mais presque pas d'anthracène ; 3 p. de pétrole ont donné 1 p. de gaz et 2 de goudron.

La production de gaz est portée au maximum si l'on opère dans des tubes vides ; le coke et la pierre ponce donnent de meilleurs rendements en huiles et le minimum s'obtient avec le charbon de bois.

Il paraît qu'à l'usine de Kasan on fabrique le gaz avec le pétrole, et que le goudron obtenu est traité régulièrement et donne 10 à 12 p. 100 de benzine et toluène et 5 p. 100 de naphtaline. On n'y trouve pas de phénols.

Une autre huile de lignites, bouillant à 200-300 degrés, a donné 4 p. 100 de benzine et toluène, en passant sur du charbon de bois au rouge.

Enfin, en faisant passer les résidus de pétrole de Bakou (densité 0,87, bouillant à 270 degrés), à travers une cornue de 7 pieds de long et 1 pied de diamètre, remplie de charbon de bois et chauffée au rouge, il s'est formé dans le premier récipient une huile de densité 1,012 et commençant à bouillir à 125 degrés, laquelle, traitée de nouveau, a donné un goudron de densité 1,207 ; le rendement s'élevait à 40 p. 100 du pétrole employé.

L'analyse de ce goudron a donné, p. 100 :

13,9 jusqu'à 200°	{ 2,3 Eau. 4,6 Benzine avant 90°. 5,2 Toluène et homologues, jusqu'à 143°.
26,9 200-270°	{ Naphtaline et pétrole inaltéré.
8,6 270-340	
12,0	{ 9,3 Pétrole. 2,7 Phénanthrène brut (0,76 pur).
7,6	{ 5,2 Pétrole. 2,4 Anthracène brut (0,8 pur).
8,0	{ 6,04 Pétrole. 1,94 Anthracène brut (1,5 pur).
20,6	Résidu dans la cornue.
97,6	

Dans les récipients suivants et à la suite du réfrigérant, il s'était condensé un liquide mobile, de densité 0,904, qui commençait à bouillir à 78 degrés et renfermait surtout de la benzine et ses homologues, et de la naphtaline. Ce procédé est devenu industriel, et l'on commence à recevoir de Russie la benzine, le toluène, la naphtaline, l'anthracène et les huiles de graissage fabriquées.

Ainsi avec des tubes de faible diamètre, remplis de charbon de bois et de

préférence de charbon platiné, 100 grammes de ce même résidu de pétrole ont donné 66 grammes de goudron de densité 0,89, et 75 litres de gaz.

Les meilleurs résultats au point de vue de la préparation des carbures solides et de la benzine s'obtiennent avec de grandes colonnes de charbon de bois bien rouge; c'est du moins ce qui semble résulter des travaux publiés jusqu'à ce jour.

Les goudrons et huiles de bois de sapin ont donné au rouge clair 25 p. 100 de produit renfermant 7 p. 100 de benzine et toluène, quantité notable de naphtaline, mais peu de phénols. Au rouge naissant le rendement en goudron est de 30-60 p. 100, et ce dernier contient : 1^e une petite quantité d'une huile bouillant à 38 degrés qui se polymérise facilement; 2^e environ 10 p. 100 de benzine et toluène; 3^e pas de naphtaline et 0,3 p. 100 d'anthracène; 4^e des phénols bouillant de 190 à 220 degrés, mais peu de phénol proprement dit; tous ces produits, sauf le premier, appartenaient à la série aromatique.

TRAITEMENT DU GOUDRON

Le goudron, récolté dans les usines à gaz, doit être expédié aux usines qui sont consacrées uniquement à son traitement. Quand on dispose de canaux, comme le cas se présente en Angleterre, ce transport s'effectue au moyen de bateaux se composant de réservoirs de 50 mètres cubes environ, avec une cabine servant à loger les hommes en même temps qu'à éléver la ligne de flottaison. On utilise aussi, sur les chemins de fer du continent, les wagons-citernes, d'une contenance de 10 tonnes environ, ayant la forme prismatique à base rectangulaire, et dont les parois, en tôle, sont assez épaisses; quelquefois aussi l'on dispose sur un wagon deux cylindres en tôle d'une capacité de 9 tonnes.

A Paris, on préfère employer des tonneaux de quelques mètres cubes, en fer ou en bois, reposant sur tourillons, et qui sont trainés par des chevaux ou sur des voies ferrées.

Dans le Lancashire, on se sert habituellement de tonneaux en bois, et de préférence en frêne, d'une capacité de 250 à 300 gallons (1125 à 1350 litres), reposant au moyen de trois pièces de bois concaves sur des charrettes à deux roues, et munis d'ouvertures pour le vidage et le remplissage. Ces fûts valent environ 75 francs, et la charrette environ 350 francs.

Le goudron, arrivé à l'usine, est pompé dans des réservoirs en fer disposés au-dessus des cornues à distillation, pour que le remplissage de celles-ci puisse se faire par la différence de niveaux. Quand on emploie des tonneaux, on vide d'abord ceux-ci dans des réservoirs creusés dans le sol, et de ceux-ci le goudron est ensuite pompé dans les grands réservoirs qui alimentent les alambics.

C'est dans ces réservoirs que l'on décante les eaux ammoniacales. Il importe de les faire assez grands pour renfermer l'excédent de la fabrication d'hiver,

toujours plus forte que celle d'été, et que l'on distillera dans cette dernière saison. Ces réservoirs ont jusqu'à 18 mètres de diamètre; on les fait quelquefois en tôle, mais généralement en maçonnerie et ciment; le sol, bien horizontal, est fait d'argile bien battue recouverte de deux rangées de briques cimentées, en ayant soin d'alterner les joints; les parois sont construites en maçonnerie épaisse et séparées de la terre par une épaisseur de 20 à 30 centim. d'argile bien battue. Les cuves sont couvertes pour empêcher l'eau pluviale d'y tomber et on introduit le goudron par une plaque perforée, afin d'arrêter au passage les débris de bois ou autres.

Les pompes employées sont de simples pompes à vapeur. L'air comprimé (montejus) n'a pas donné de bons résultats. Le tube d'aspiration des pompes doit être percé dans le bas de petits trous, qui arrêtent au passage les débris solides.

DISTILLATION

La distillation normale du goudron se fait à feu nu, et l'on cherche à séparer tous les produits qu'il renferme, jusqu'au brai sec. Mais dans certaines usines, on a un certain débouché de goudron pour enduits, fabrication de papiers goudronnés, etc.; en Écosse, on a pris l'habitude de distiller du cannel-coal dont le goudron renferme de la benzine et surtout du toluène, avec des paraffines liquides, mais peu de naphtaline et si peu d'anthracène qu'on ne pourrait ouvrir les frais de la distillation; et, dans ce cas, on se contente de le priver de ses parties légères qui ont une grande valeur, tandis que celle du goudron n'est diminuée en rien par leur absence. Cette opération se pratique au moyen d'un jet de vapeur d'eau; on évite ainsi la séparation préalable des eaux ammoniacales, qui devient plus facile par la chaleur; les dangers d'incendie sont bien amoindris, et la surveillance peut être moins rigoureuse. Les avantages de ce système sont tels que plusieurs distilleries de goudron n'ont pas hésité à l'adopter comme première opération du traitement; ensuite, le goudron chaud est envoyé dans des réservoirs, où il se dééante de l'eau et va ensuite dans les alambics.

La vapeur est généralement injectée à une pression assez élevée au moyen de tubes repliés en rond et percés de trous disposés à la partie inférieure des appareils, qui peuvent avoir une forme quelconque; on préfère d'habitude les cylindres reposant sur une base, d'une contenance de 800 à 1.500 gallons (36 à 68 hectolitres), ou des cylindres couchés de 500 à 4.000 gallons (2 à 18 mètres cubes). Dans d'autres usines, on emploie des cylindres chauffés extérieurement par une enveloppe de vapeur; ou bien la vapeur arrive dans un serpentin au milieu du goudron et revient à la chaudière.

Le mélange d'eau et de naphthalites qui distille, est condensé dans un serpentin, en fer ou en plomb; celui-ci doit être assez long dans le cas d'arrivée de vapeur dans le goudron, parce qu'il passe beaucoup plus de vapeur d'eau, dont la chaleur spécifique est très élevée, ce qui nécessite plus d'eau de condensation. Une fois dans le récipient, l'eau et le naphtalite se séparent et sont décantés chacun

séparément par un trop plein ou un siphon, c'est-à-dire un récipient florentin en grand.

Le rendement en naphte est d'autant plus élevé que l'on pousse plus loin cette distillation; mais, par contre, on récolte plus de produits lourds. Nous avons donné plus haut les analyses de naphtes d'usines allemandes. Les goudrons donnent ainsi de 2 à 6 p. 100 de naphte, le cannel-coal de 10 à 20 p. 100. Dans certaines usines d'Écosse on ajoute simplement au goudron 1/5 de son volume d'eau, et on distille à feu nu. On récolte ainsi moins de naphte, mais il est meilleur. Ce procédé revient à une distillation par la vapeur à pression ordinaire, plus le danger du boursouflement de la masse qui déborde souvent.

M. Jacobsen a proposé une méthode de traitement sans distillation, qui consiste à mélanger le goudron avec la moitié de son volume de sulfure de carbone, ce qui précipite le charbon en suspension; en distillant le sulfure de carbone et dissolvant le résidu dans les pétroles légers, on précipite le brai et l'on a en dissolution les carbures liquides, la naphtaline, l'anthracène, etc. Si l'on employait de suite le pétrole, la masse serait trop épaisse, et on ne pourrait la traiter: un mélange de pétrole léger et de sulfure de carbone dissoudrait une partie du brai. Ce procédé n'a jamais pu lutter contre la distillation; mais ce qui pourrait devenir pratique, c'est l'extraction de l'anthracène sans distillation, en traitant les brais gras, renfermant ou non les huiles lourdes, s'il était certain que l'anthracène ne fut pas entraîné dans les portions précipitées par les dissolvants.

Distillation à feu nu. — La distillation à feu nu permet de séparer non seulement les huiles légères, mais encore les phénols, la naphtaline, l'anthracène, et de faire avec le brai sec qui reste, et les huiles lourdes non utilisées un bitume qui trouve son emploi pour la couverture des chaussées ou des habitations, et dans la fabrication des agglomérés.

Avant de distiller le goudron, il est essentiel de le débarrasser de l'eau ammoniacale, qui causerait pendant l'opération des soubresauts violents susceptibles de briser les alambics, et des dégagements subits de vapeur pouvant causer des incendies.

Si le goudron n'est pas trop visqueux, le repos seul suffit pour opérer la séparation, et l'eau vient surnager et peut être décantée. Dans beaucoup d'usines on a des séries de citernes qui servent alternativement à laisser décanter l'eau et desquelles le goudron se rend directement à la chaudière: souvent même ces citernes peuvent être chauffées à la vapeur afin de fluidifier le goudron et de faciliter la séparation; cette disposition inutile en été, s'applique en hiver, et l'on chauffe d'habitude à Paris à 16°, à Londres à 20°, dans les fabriques allemandes souvent jusqu'à 40°.

Dans d'autres cas, on chauffe lentement le goudron dans de grands bacs à 80-90° au moyen d'un serpentin ou d'une double enveloppe, alimentés par la vapeur, ou quelquefois à feu nu, et l'on condense les huiles qui ont distillé. En vingt ou trente heures, la séparation est complète, et le goudron est dirigé encore chaud dans les cornues.

M. Foucault a proposé de distiller le goudron dans des eornues tournantes, de sorte que la distillation de l'eau se ferait sans seeousses.

Une grande usine allemande, d'après M. Lunge, emploie le procédé suivant : Le goudron brut est pompé dans les eornues, jusqu'à un niveau fixe, marqué par un robinet de décantation ; on échauffe ensuite modérément, ce qui détermine la séparation de l'eau ammoniacale qui se rassemble à la surface et est déeantée par le robinet ; le goudron s'étant dilaté, s'il en sort un peu par ce robinet, il est aisément de le reueueillir et de le faire rentrer dans l'opération suivante ; les vapeurs qui peuvent se dégager vont au condensateur et ne sont pas perdues.

Cornues. — Les eornues sont faites partout en tôle ; il serait impossible de les couler en fonte avec les dimensions qu'elles ont généralement ; en outre avec l'épaisseur qu'il faudrait leur donner, le métal ne serait plus homogène, et même s'il l'était, il serait nécessaire de remédier à la dilatation inégale et de chauffer à l'aide d'une double enveloppe, ce qui coûterait horriblement cher pour arriver à l'anthracène ; enfin le prix de la tôle et de la fonte qui doit être plus épaisse, étant à peu près le même, l'économie sur le combustible devient très sensible.

Une eornue en tôle bien entretenue peut durer quatre ans sans réparation, et remise complètement à neuf, peut encore servir tant de temps ; mais il est nécessaire de protéger par une voûte au moins la partie de la eornue qui est placée au-dessus de la grille, pour éviter le contact direct de la flamme et les coups d'air.

La tôle qui sert à construire ces cornues doit avoir au plus 10 millimètres d'épaisseur, et dans les grands alambics de 40 à 50 tonnes de capacité, on peut aller à 13 millimètres. On leur donne des formes très variables. En Angleterre et souvent en Allemagne, ce sont des cylindres reposant sur une base concave, de hauteur à peu près égale à leur diamètre, et fermés à l'aide d'un couvercle convexe, que représente la figure 1, pl. 1 ; on préfère une base concave et rentrante à une base plane qui aurait moins de surface de chauffe et qui se gondolerait ou se fendrait par suite des variations de la température. Les bases convexes sont peu commodes et se chauffent moins régulièrement. On donne à cette base une pente très légère vers le robinet de vidange. Ces cornues se font de différentes grandeurs : les plus petites sont disposées pour distiller 6 tonnes de goudron en dix à douze heures de temps, ce qui permet d'éviter le travail de nuit ; les grandes usines anglaises opèrent sur 10 à 20 tonnes du coup, et certaines usines allemandes sur 20, 25 et même 50 tonnes ; mais il vaut mieux ne pas dépasser 20 à 22 tonnes. Ces dernières ont généralement 3^m,65 de diamètre et 3^m,34 de hauteur de la concavité de la base à la concavité du couvercle.

Le chauffage se fait à l'aide de deux earneaux de 22 à 30 centimètres de large, dont le plus élevé est placé à peu près à la moitié de la hauteur de la eornue ; celle-ci est posée sur voûte, et entourée jusqu'au col de terre réfractaire : elle porte en haut un trou d'homme et le robinet d'alimentation, en bas le robinet de vidange.

Watson-Smith recommande d'essayer les eornues neuves, une fois posées, en les mettant en communication avec une chaudière à vapeur, échassant l'air, puis

fermant toutes les ouvertures pendant qu'on fait arriver la vapeur à 2 1/2 atmosphères. On peut alors vérifier s'il y a des fuites. Mais il ne faut pas s'effrayer si pendant leur usage il se produisait des fissures ou des fuites aux jointures ; au bout de quelque temps il s'est déposé sur ces ouvertures du coke dur tout à fait imperméable. S'il se formait des ouvertures plus grandes, on riverait par-dessus une plaque de tôle, comme on le fait aux chaudières.

Le ciment le plus employé pour les joints se compose de limaille de fer, sel ammoniac et soufre, humecté avec un peu d'ammoniaque. Watson-Smith recommande un mélange de 2 parties de limaille de fer, 2 parties de chaux tamisée, 1 1/4 partie de sel marin, 1/2 partie de fleur de soufre, le tout bien mélangé et délayé en bouillie dans l'ammoniaque. On peut aussi employer tout simplement une pâte d'amiante, qui résiste encore à peu près à tout, ou bien le *lime-pudding* qui se fait avec la chaux éteinte, tamisée puis délayée dans l'eau ; elle prend en vingt-quatre heures et résiste à l'eau et aux dérivés du goudron, liquides ou en vapeur ; mais le contact direct de la flamme le décompose.

Quelques fabriques emploient des cornues horizontales analogues aux chaudières de machines, d'un diamètre assez faible (2 mètres au plus) et d'une capacité qui peut aller jusqu'à 18 tonnes. Elles donnent d'excellents résultats, à la condition d'employer des goudrons bien débarrassés d'eau ; on leur reproche pourtant d'user plus de combustible que la forme verticale. La Compagnie parisienne du gaz emploie des cornues horizontales d'une forme particulière (fig. 3), qui représente un prisme couché dont la face supérieure est convexe et la face inférieure concave ; elles reçoivent 6 tonnes 1/2 de goudron, et sont chauffées par deux carneaux latéraux ; le four est séparé du feu par une voûte ; et dans le carneau inférieur, la tôle est entourée de terre réfractaire qui la préserve du contact direct de la flamme. On les vide par deux robinets, un pour chaque rigole du fond.

Le chauffage des cornues se fait à l'aide de charbon menu ou de coke ; quelquefois, quand les huiles lourdes n'ont pas d'emploi ; on les utilise comme combustibles dans les appareils appropriés.

La voûte et l'espace vide compris sous la base de la cornue, gardent assez de chaleur pour qu'à la fin de l'opération on puisse laisser tomber le feu et vider la cornue sans crainte que les vapeurs ne s'enflamment au foyer.

Le mur qui entoure les carneaux doit avoir au moins 30 millimètres d'épaisseur ; au-dessus, l'enveloppe doit encore avoir 22 millimètres ; de fortes armatures en fer consolident le tout. Un petit toit en tôle galvanisée met les cornues à l'abri des intempéries ; généralement elles sont à l'air libre ; dans le cas d'explosion les dangers sont moindres que si elles étaient dans des constructions massives.

Enfin, il est utile de disposer au sommet de la cornue un petit robinet *s* qui sert à expulser l'air pendant le remplissage ; dès qu'il en coule du goudron, on arrête l'arrivée de celui-ci ; il sert également à évacuer l'eau qui se sépare par la première application de chaleur.

Il importe de disposer au-dessus de la cornue un robinet d'eau froide pour pouvoir, au début de la distillation, faire tomber rapidement la température ; avec les cornues en tôle aucun danger de rupture n'est à craindre.

Les vapeurs sortent par un col qui diminue de diamètre de 30 à 15 centimètres, et aboutit dans un large tube en fer se terminant au réfrigérant. On a l'habitude de disposer à la base de ce col une rigole intérieure, avec tuyau qui conduit au réfrigérant les liquides condensés dans ce col, qui retomberaient dans la chaudière. Cette disposition est inutile quand le col est entouré à sa naissance de matériaux mauvais conducteurs.

Un grand nombre de fabricants terminent leur distillation à l'aide de la vapeur surchauffée, qui débouche au bas de la cornue par les ouvertures de la couronne et du système rayonnant qui est représenté sur le dessin. Il est même généralement inutile de surchauffer la vapeur, le bras qui reste étant assez chaud pour se charger de cette opération ; il suffit de pousser le feu un peu plus pour parer au refroidissement de la masse.

La figure 4, pl. 1, représente une autre cornue verticale, montée plus simplement ; on a supprimé la voûte, et la flamme ayant frappé le fonds de la cornue, par les orifices *bb* dans le carreau *d* ; le mur annulaire *e* est consolidé par des barres de fer transversales, qui doivent être assez rapidement brûlées.

Serpentins et condensateurs. — Les produits de la distillation sont condensés dans des serpentins de différents modèles. Les figures 7 et 8, pl. 3, représentant les dispositions en usage dans la plupart des fabriques anglaises ; les tubes sont en fonte, de 1^{1/2} à 2^{1/2} de long et de 10 à 15 centimètre de diamètre. Un support solide en fer, qui ne figure pas sur la planche, maintient la solidité du système, qui est placé dans une caisse en tôle ; il arrive quelquefois que la même caisse renferme deux serpentins venant de deux cornues différentes. Les tubes doivent avoir une inclinaison suffisante pour l'écoulement des produits lourds, que l'on facilite, d'ailleurs, en chauffant l'eau de la caisse au moyen du tube *b*, qui amène la vapeur ; un robinet *a* permet de faire arriver dans les tuyaux de la vapeur sous pression, s'ils se bouchaient.

Les fabriques allemandes préfèrent généralement l'appareil représenté figure 9, pl. 3, avec serpentin en fer ou en plomb ; dans ce dernier cas, la partie *a* est en fonte et se raccorde en *b* avec le plomb, à 30 centimètres au moins au-dessous de la surface de l'eau ; mais on préfère les tubes en fer étiré, de 5 centimètres de diamètre, composés de segments embrassant à peu près les 3/4 du cercle, et réunis ensemble par des brides boulonnées. Dans d'autres usines du Rhin, on emploie les serpentins en fer d'une seule pièce. De toute manière, on leur donne un développement de 40 à 60 mètres, quelquefois jusqu'à 100 mètres de longueur, suivant la capacité des cornues. Les bacs qui renferment ces serpentins sont ronds, et sont munis, comme les réfrigérants anglais rectangulaires, d'une arrivée de vapeur pour chauffer l'eau, avec robinet permettant de dégorger le serpentin, s'il en est besoin.

Les serpentins se terminent généralement dans des caisses en tôle cylindriques et de capacités presque égales à celle de la cornue, qui servent de distributeurs, et desquelles partent autant de conduites munies de robinets, que l'on veut recueiller de fractions. Souvent le bout du serpentin est recourbé en *o* et le bec débouche dans une cloche, bouchée par un couvercle de plomb percé pour le passage du serpentin ; cette cloche est en verre et permet de suivre les progrès

de la distillation, de prélever des échantillons, ou de suivre à l'aréomètre la densité des liquides distillés.

Dans les grandes usines, le nombre des tubes de distribution est porté à 6; ces tubes sont rangés dans un chenal en maçonnerie, qui sert à les visiter, à boucher les fuites et à empêcher les infiltrations dans les puits du voisinage. Ces tubes desservent les différentes cornues de distillation, et aboutissent dans de grands réservoirs qui centralisent ainsi les différentes fractions distillées dans la batterie des cornues.

Les réservoirs sont de grandes caisses cylindriques en tôle, dont le fond doit être d'une seule pièce, et parfaitement rivées; on s'assure de leur fermeture hermétique en les remplissant d'huile et les laissant quelques jours; la moindre fuite se manifeste par un suintement. L'essai à la pompe hydraulique ne prouve rien, les huiles traversant les fentes bien plus aisément que l'eau.

Captage des gaz. — Pendant la distillation, et surtout au début, le goudron laisse échapper des quantités notables de gaz. Ceux-ci sont recueillis dans le distributeur, et sont d'abord refroidis et lavés à travers une couche de coke constamment arrosé d'eau froide (pl. 3, fig. 10), puis ils sont épurés à l'oxyde de fer et vont ensuite dans les gazomètres.

Distillation. — Quand une opération est terminée et qu'on a fait écouler le brai, on laisse refroidir la cornue quelques heures, et aussitôt qu'elle n'est plus assez chaude pour se détériorer par l'introduction du goudron froid, on la charge de nouveau goudron, soit en le faisant couler des réservoirs supérieurs, soit à l'aide de pompes. La cornue peut être remplie jusqu'à 30 à 45 centimètres du trou d'homme, ce dont on s'assure à l'aide d'un robinet placé à ce niveau. Pendant que la cornue se remplit, on allume le feu; on ferme ensuite tous les joints de la cornue et on chauffe.

Le chauffage doit être mené prudemment au début; il faut que la distillation ne commence qu'au bout de deux heures pour les petites cornues de 5 tonnes, et de cinq à six heures pour les grandes cornues de 22 tonnes. On fait écouler les eaux ammoniacales par le petit robinet de vidange, placé à la partie supérieure, et qui sert aussi de niveau. Si le goudron se met à mousser, il faut faire tomber du coup la température en ouvrant les portes de la grille, en fermant le tirage et en arrosant d'eau froide le couvercle.

Dès que le col de la cornue devient chaud, et qu'on voit les premières gouttes se condenser, il importe de faire diminuer la chaleur en ouvrant les portes et en réduisant le tirage.

Au début on récolte les essences les plus légères, avec de l'eau et des gaz. Ensuite il ne passe plus du tout d'eau, et seulement quelques gouttes d'huile. On change alors le récipient et on récolte les huiles légères, jusque vers 210 degrés; on s'arrête quand le produit condensé a la densité de l'eau, ce qui se reconnaît en laissant tomber quelques gouttes dans une éprouvette à moitié remplie d'eau, et agitant; quand l'huile nage au sein de l'eau en grosses sphères isolées, on change le récipient et on recueille les huiles moyennes. On arrête alors l'arrivée d'eau froide, et on laisse monter lentement la température du condensateur à 40 degrés, puis vers 50-60 degrés, pour éviter l'obturation des serpentins par la naphtaline. L'ouvrier doit veiller à ce que le bout du

serpentin soit chaud; si l'on fait déboucher le serpentin dans une cloche de verre, comme nous l'avons conseillé, il est aisément de suivre la marche de la distillation et la formation des cristaux de naphtaline. Si les caisses-distributeurs sont de grande capacité, la naphtaline peut s'y condenser sans inconvenient; mais dans le cas contraire, il faut les maintenir tièdes, ainsi que les tubes d'économie, au moyen de la vapeur. La formation abondante de cristaux de naphtaline, indique d'ailleurs qu'il est temps de changer de récipient pour recueillir les huiles lourdes, et que le phénol est à peu près passé; c'est à ce caractère que l'on s'arrête dans la plupart des usines qui récoltent les huiles moyennes destinées à l'extraction du phénol. En effet, la naphtaline est bien plus soluble dans les phénols que dans les carbures, et tant qu'il passe des phénols en quantité notable, elle reste en solution.

Les huiles lourdes laissent cristalliser de grandes quantités de naphtaline, quand on les abandonne dans un vase plat et sous faible épaisseur. Quand on n'observe plus de cristallisation, et que les pâtes restent liquides, on récolte les huiles lourdes proprement dites. Enfin, le produit de la distillation s'épaissit de nouveau et donne les huiles à anthracène. Généralement on distille à fond le goudron, et il reste dans la cornue du brazier. Dans le temps, on s'arrêtait au brazier liquide, mais l'industrie de l'alizarine consomme aujourd'hui tout l'anthracène disponible, et on pousse la distillation jusque vers 400 à 450°.

Il est essentiel à cette partie de la distillation de supprimer complètement l'arrivée de l'eau autour des serpentins, et de laisser la température de celui-ci s'élever jusqu'à 400°. Il passe une sorte de matière butyreuse, verdâtre, qui constitue la *graisse à anthracène* ou *l'huile verte*, qui se solidifie à froid et doit sortir du serpentin encore liquide à 60°; sa densité est de 1,08 à 1,09, et quelquefois de 1,12.

Dans certaines usines, depuis ces dernières années, on entraîne les huiles vertes par un jet de vapeur d'eau surchauffé à la température de 275°. Quand la cornue a atteint à peu près cette température, on fait arriver la vapeur et on laisse tomber le feu; la chaleur accumulée dans la cornue des voûtes est suffisante pour terminer l'opération.

M. Audouin a breveté (1) l'emploi d'agitateurs mis mécaniquement, qui remuent sans cesse la masse, combinés avec un courant de gaz d'éclairage, d'acide carbonique, etc.; il paraît qu'il obtient un rendement de 10 à 15 p. 100 supérieur en anthracène.

Dans d'autres fabriques allemandes, on distille dans le vide: au moment où l'huile verte commence à passer, on fait le vide au moyen de puissantes pompes à vapeur, ou même par des trompes, et on fait passer les produits de la distillation dans un serpentin, qui condense les vapeurs et laisse passer les gaz; on peut aussi faire arriver dans la cornue un jet de vapeur. Le vide peut être poussé jusqu'à 15 millim.

Après les huiles vertes, il ne reste dans la cornue que le brazier, dont l'utilisation est considérable, soit pour bitumer les rues et trottoirs, soit pour faire des agglomérés. On laisse tomber le feu et refroidir le brazier jusqu'à ce que tout dan-

(1) Angleterre, 13 mai 1872.

ger d'inflammation ait disparu : on attend de quatre à douze heures suivant la grandeur des cornues. On fait couler le brai dans des réservoirs où il se solidifie, et on laisse refroidir presque complètement la chaudière avant de la recharger, de crainte d'une explosion causée par la présence d'un peu d'eau non décantée. On active cet écoulement en faisant arriver dans le haut de la chaudière un jet de vapeur sous pression.

Dans certaines fabriques, on distille jusqu'à ce qu'il ne reste que du brai sec, auquel on incorpore de 10 à 20 p. 100 d'huiles lourdes, afin de régénérer du brai gras. Ce dernier est bien plus fluide et nécessite moins de précautions que le brai sec, qui doit être dirigé à l'abri de l'air dans les fosses, où il va se solidifier, quelquefois en passant d'abord à travers une chambre à refroidir.

Mais ces procédés n'ont pas donné de bons résultats.

RÉSUMÉ. Nous avons donc partagé le goudron en six produits bruts de premier fractionnement, que nous allons purifier.

1^e Naphte et eau ammoniacale.

2^e Huiles légères passant jusqu'à 150°, et marquant 23 à 25° Baumé.

3^e Huiles moyennes passant de 150 à 200° et marquant 12 à 15° Baumé.

4^e Huiles lourdes, de 200 à 300°; densité, 1,005 à 1,015.

5^e Graisses vertes, jusqu'à 400°.

6^e Brai sec.

TRAITEMENT DES HUILES LÉGÈRES

Les différents produits bruts retirés du goudron sont soumis ensuite à une série de rectifications avant de subir le traitement chimique. Ces rectifications se font dans des chaudières en tôle rivée, de 3.000 à 3.500 litres de capacité, et reliées à un serpentin.

On charge la cornue avec les huiles légères, et on distille d'abord avec lenteur et en refroidissant énergiquement le serpentin ; on condense à part ce qui passe avant 80°, et on recueille la portion de 80 à 140° qui porte alors le nom d'*huile légère rectifiée*. Le résidu est réuni aux huiles moyennes brutes. Les huiles ainsi rectifiées sont soumises au traitement chimique.

Dans un mélangeur, grand vase cylindrique en fonte de 1^m,60 de hauteur sur 2 mètres de diamètre, muni d'un agitateur à aubes et d'une fermeture hydraulique, on introduit 400 à 500 litres d'huile légère avec de l'eau, et on bat ; on laisse reposer et on décante avec un siphon l'eau qui s'est chargée de produits ammoniacaux. On fait couler l'huile dans un second mélangeur placé plus bas que le premier, et entièrement doublé de feuilles de plomb soudées à la soudure autogène, muni d'un agitateur à aubes garni de plomb et d'une fermeture hydraulique ; il est muni à la partie inférieure d'un robinet, et dans le haut d'une plaque de plomb percée d'une quantité de petits trous et destinée à distribuer l'acide. Par 100 litres d'huile on prend 10 kilog. environ d'acide sulfurique concentré ; on bat pendant un quart d'heure au moins, et on laisse reposer 12 heures. Ce travail se fait généralement le soir et on laisse reposer pendant la

nuit. Une quantité d'acide supérieure augmente la perte en huile; une quantité moindre donnerait des produits de purification difficile.

Souvent l'acide devient visqueux et il se forme de gros paquets noirâtres et épais qui bouchent le robinet de soutirage: cet insuccès peut provenir de la quantité insuffisante d'acide ou de la négligence de l'ouvrier; de même si l'acide est trop fluide, c'est un signe qu'il est en excès ou qu'il est resté de l'eau avec l'huile. En général, dans une opération bien conduite, l'acide double de volume.

L'acide sulfurique agit, non seulement en se combinant à une grande partie des impuretés, mais encore comme dissolvant d'un certain nombre de corps qu'il abandonne ensuite par l'addition d'eau. Il importe donc de soutirer par le robinet l'acide jusqu'à la dernière goutte, sinon par le lavage subséquent à l'eau, les impuretés dissoutes se précipiteraient de l'acide et se mélangeraient au naphte, ce qui nécessiterait une nouvelle purification.

L'acide soutiré a généralement pour densité 1,365 et renferme environ 43 p. 100 d'acide. Il la dissous des produits noirs que l'on peut séparer par l'addition d'un volume d'eau; l'acide restant peut servir à la saturation de l'ammoniaque ou à la fabrication des superphosphates. Il renferme encore des produits goudronneux et une matière colorante rouge. Quand on a dans le voisinage une fabrique d'acide sulfurique, le mieux est de chauffer ce résidu brut avec du charbon ou de la sciure de bois pour le transformer en acide sulfureux qu'on renvoie dans les chambres; on pourrait aussi en faire des sulfites ou des hyposulfites. Une fois l'acide décanté, on ajoute au naphte 17 à 20 litres d'eau p. 100, on bat pendant un quart d'heure et on laisse reposer pendant une demi-heure; on soutire l'eau colorée et on recommence cette agitation à l'eau deux ou trois fois; quand l'eau passe bien incolore, et qu'elle ne rougit plus énergiquement le papier de touruesol, on donne un dernier lavage à l'eau pure; enfin on fait passer dans un troisième mélangeur, disposé en contre-bas et pareil au premier, dans lequel on lave à la soude. La lessive de soude caustique dont on se sert a une densité de 1,30 ou 36° Baumé; on en ajoute de 1 1/2 à 3 litres pour 100 litres de naphte; un ouvrier tourne la manivelle de l'agitateur pendant qu'un autre verse l'alcali, jusqu'au moment du virage de la couleur, qui passe du brun rouge au jaune brun ou quelquefois au bleu ou au violet. On mélange bien les liquides, on laisse reposer 12 heures, ensuite on soutire la solution alcaline, on lave deux fois à l'eau et on laisse entièrement se clarifier le naphte décanté.

La perte à la purification est de 5 à 8 p. 100, et jusqu'à 12 p. 100 pour les mauvaises huiles; les produits se précipitent d'autant plus facilement et avec moins de perte qu'ils sont plus fraîchement rectifiés.

On procède ensuite à la rectification des huiles purifiées. Cette opération s'accomplit dans des chaudières cylindriques de 3 à 4 mètres cubes de capacité reliées à un serpentin en plomb; un thermomètre permet de suivre les progrès de l'opération.

Ces alambics sont généralement en tôle très épaisse et parfaitement rivée, ou en fonte; leur forme est celle d'un cylindre posé sur sa base; on les chauffe à la vapeur au moyen d'un serpentin intérieur en fer ou en plomb, ou en fer nu. On change les récipients aux températures de 80, 115, 140 et 170°. Tout ce qui reste à 170° est réuni aux huiles moyennes épurées.

La fraction de 80 à 115° renferme toute la benzine et la majeure partie du toluène; elle se vend aux fabricants de benzine pure, sur un titre qui indique la quantité de produit passant avant 100°. Ainsi on distille au thermomètre 100° de carbure, et dans une éprouvette jaugée on mesure le volume total distillé aux différents points du thermomètre; la différence des deux nombres correspondant à deux degrés du thermomètre indique le volume qui passe entre ces deux points.

Les deux types de benzols les plus usités sont le benzol 90 p. 100 et celui 50 p. 100. Voici à peu près à quoi ils correspondent :

	85°	90°	95°	100°	105°	115°	120°
Benzol 90 p. 100	20	72	80	90	93	98	
Benzol 50 p. 100		5	30	50	64	81	96

Le premier essai à pratiquer sur les benzols, avant le fractionnement, est de vérifier, par un traitement à la soude, si l'épuration chimique a été bien faite.

On continue la rectification des huiles bouillant au-dessus de 115°, et on recueille encore le produit jusqu'à 140°; cette fraction sert à faire du toluène et du xylène; puis les résidus et la portion de 140 à 170° se vendent comme benzine à détacher.

En 1856, M. J. Pelouze distillait des benzols dans un alambic afin d'en séparer la plus grande partie de la naphtaline au moyen d'un barboteur à entraînement mécanique; mais il ne cherchait pas à purifier ces produits, qui étaient destinés au dégraissage sous le nom de benzine Collas.

TRAITEMENT DES HUILES MOYENNES

On agite 4 à 5 kilogrammes d'huile moyenne pendant 1 ou 2 heures, au bain-marie, avec un excès de soude caustique; on laisse reposer. On décante avec soin la liqueur sodique, et on l'étend de 4 à 5 volumes d'eau chaude. On filtre sur un filtre mouillé, et on ajoute au liquide un petit excès d'acide chlorhydrique; on mesure la couche d'acide phénique ou on la pèse, et pour 3 p. on prend une quantité de lessive correspondant à 2 parties de soude.

Les huiles moyennes sont alors battues avec l'aleali en léger excès. On opère dans des mélangeurs analogues à ceux qui servent aux huiles légères. On soutire avec soin la lessive alcaline. Les huiles sont ensuite lavées à l'acide sulfurique et à la soude comme les huiles légères.

La lessive alcaline est saturée par un acide, et les phénols bruts qui se séparent sont livrés aux fabricants de phénol pur.

Les huiles moyennes, épurées, ont une densité de 0,83 à 0,89; elles renferment des carbures d'hydrogène, de la série de la benzine et de la naphtaline, encore mal étudiés. On les mélange avec les portions lourdes des huiles légères, et on distille le tout dans un alambic chauffé au bain d'huile de palme ou de paraffine, ou tout au moins chauffé sur voûte. Tout ce qui passe avant 180° est mis à part et vendu comme huile moyenne; le résidu est joint aux huiles lourdes pour en extraire la naphtaline.

Les huiles moyennes sont employées, comme dissolvant du caoutchouc, dans la composition des vernis, enfin pour l'éclairage. Elles ont été proposées par M. E. Pelouze pour extraire le soufre de la masse de Laming, servant à l'épuration du gaz.

Pour la fabrication des vernis, il est nécessaire de les soumettre à une oxydation partielle pour compléter leur purification. Dans un vase doublé de plomb, on mélange 100 kilogrammes d'huile avec 300 grammes de bichromate de potasse, 250 grammes de peroxyde de manganèse pulvérisé et 2 kilogrammes d'acide sulfurique ; on bat bien le tout pendant une heure, et on laisse reposer. On décante l'huile, on la lave à l'eau chaude, puis à la soude, enfin à l'eau. Il est bon de recommencer ce traitement avec la moitié des proportions indiquées, et enfin de rectifier l'huile neutre et lavée. Le produit, dont la densité moyenne est de 0,88, est clair, ne jaunit plus à l'air, exhale une légère odeur aromatique, et peut être employé dans la fabrication des vernis.

TRAITEMENT DES HUILES LOURDES

Dans plusieurs usines, on ne traite pas les huiles lourdes ; on se contente de séparer par décautage ce qui cristallise, et le reste est livré au commerce, qui s'en sert pour imprégner le bois, pour faire du bitume par mélange avec le brai sec, pour graisser les machines, pour faire des vernis, pour le chauffage ou l'éclairage, pour carburer les gaz, ou comme antiseptique ; on s'en sert aussi pour faire du noir de fumée, ou bien on les fait passer à travers des tubes chauffés au rouge et on en fait du gaz et des carbures de valeur plus grande (voyez p. 65). Mais généralement on commence par laisser cristalliser la naphtaline, et ce n'est que le résidu qui est livré au commerce.

Quelquefois, on leur fait subir une épuration chimique en les traitant à l'acide sulfurique, ou mieux chlorhydrique, puis à la soude ; on lave et on laisse reposer. Ensuite on les distille dans un alambic chauffé sur voûte ; la portion qui passe entre 215 et 230° est mise à part comme naphtaline ; et on pousse la distillation jusqu'à 290°. On recueille aussi, dans certains cas, les portions de 230 à 250°, qui sont riches en méthynaphtalines. Les parties après 290° sont réunies aux huiles à anthracène.

Extraction de la naphtaline. — Les huiles lourdes et la portion des huiles moyennes bouillant au-dessus de 190°, lorsqu'on les abandonne quelques jours au froid, laissent déposer des cristaux de naphtaline ; la portion des huiles lourdes rectifiées que l'on récolte avant 230° en est presque entièrement formée et cristallise par le refroidissement.

Tous ces cristaux sont réunis, grossièrement concassés, et essorés, afin d'enlever les parties huileuses ; enfin on les soumet à l'action d'un filtre presse, puis d'une presse hydraulique. Les gâteaux ainsi obtenus sont transportés dans des récipients fermés, en fonte ou en tôle, fondus par la vapeur et sont, à l'aide d'un

agitateur, battus avec quelques centièmes de soude caustique. On laisse reposer, on soutire l'alcali et on en ajoute de nouveau; on recommence le battage; enfin on décante, on lave bien à l'eau jusqu'à ce que celle-ci soit neutre, puis on bat de nouveau avec 5 à 10 p. 100 d'acide sulfurique à 60-65° Baumé; on lave, on bat encore quelques moments avec de la soude, en chauffant jusqu'à 100°; on lave et on décante l'huile dans des cornues en fer, de la capacité de 1.000 à 1.300 litres, chauffées à feu nu. Il passe d'abord de l'eau, puis la naphtaline distille et se condense en un beau liquide épais, que l'on laisse refroidir dans des moules en verre ou en métal.

A la fin de l'opération, il distille vers 230-235° une huile jaune, qui paraît être la méthynaphtaline.

La naphtaline est livrée le plus souvent à l'état sublimé, en paillettes.

Cette opération se pratique dans des chaudières en fonte, chauffées dans un four en maçonnerie, et que l'on surmonte d'un tonneau dont le fond est percé d'un trou égal à la section de la chaudière; un petit orifice, percé dans le fond supérieur, permet à l'air de se dégager. Le tonneau se manœuvre à l'aide d'un treuil scellé dans le mur.

Dans les grandes usines, on fond la naphtaline dans de grandes chaudières, en insufflant de l'air dans la masse, et les vapeurs entraînées vont se condenser dans de grandes chambres fermées, à l'état de paillettes blanches qui se déposent sur le sol. Cette fabrication est analogue à celle de la fleur de soufre, et les appareils sont les mêmes.

M. Lunge recommande d'ajouter, pendant le traitement chimique, à l'acide sulfurique, quelques centièmes de peroxyde de manganèse régénéré des appareils Welton. La naphtaline se trouve ainsi débarrassée de quelques impuretés qui rougissent à la longue.

Extraction de l'anthracène.

L'anthracène s'extract des huiles, portions supérieures du fractionnement des huiles lourdes, et des graisses, dernier produit de la distillation du goudron. Ces deux matières ont une consistance butyreuse, un peu grenue, une couleur jaune verdâtre ou vert sale, d'où leur nom de graisse verte, et renferment 20 à 25 p. 100 d'anthracène, avec d'autres carbures liquides ou solides, et de l'eau émulsionnée dans la masse. On se débarrasse d'abord de l'eau en les chauffant dans des chaudières à double fond, à l'aide de vapeur. Les graisses se liquéfient, l'eau vient surnager et peut être décantée. L'huile est abandonnée dans un lieu frais, où elle se prend au bout de quelque temps en masse pâteuse, que l'on débarrasse des produits liquides à l'essoreuse, puis au filtre-presse, d'abord froid, ensuite chauffé à 40 ou 50°. Enfin les gâteaux restants sont comprimés sous une presse hydraulique entre des plateaux chauffés à 50°.

Les huiles provenant du pressage à chaud sont réunies et abandonnées quelque temps dans un endroit frais; elles abandonnent alors de l'anthracène que l'on recueille et que l'on traite avec de nouveaux produits, tandis que les huiles sont mélangées avec les huiles lourdes rectifiées liquides, dont nous parlerons plus loin.

La figure 41, planche 3, représente les presses employées pour l'anthracène et qui sont analogues à celles que l'on emploie dans les stéarineries.

a, a plateaux de la presse.

b, b marfils en tissus de laine, renfermant la pâte d'anthracène.

c, c plateaux de tôle pouvant être chauffés à la vapeur.

d, d tubes articulés amenant la vapeur dans les plateaux *c*.

La figure 42 montre la marche de la vapeur dans les plateaux divisés par des cloisons *e*.

Dans les grandes usines d'Angleterre, on remplace les filtres-presse par un appareil indiqué par Auerbach, très simple et très efficace. Il se compose d'une pompe, reliée au réservoir des graisses, qu'elle refoule dans un système de tuyaux terminés par des boyaux en forte toile de lin solidement ficelés sur ces tuyaux; ces boyaux ont 1^m,30 à 4^m,60 de long sur 0^m,30 de diamètre, et sont fermés à l'autre extrémité par une bonne ficelle. Les graisses, sous l'action de la pompe d'abord, puis sous la pression d'une atmosphère, se filtrent à travers ces toiles; l'huile liquide coule à travers un réservoir; l'anthracène reste dans le sac et peut être extrait en dénouant la ficelle qui ferme le bout du boyau. On le purifie alors au moyen de la presse hydraulique à plateaux chauffés.

Le gâteau ainsi obtenu renferme en été 30 à 33 p. 100, en hiver 23 à 25 p. 100 seulement d'anthracène. On le broie sous des meules et on introduit la poudre fine dans des réservoirs fermés en fer, munis d'agitateurs, dans lesquels on l'épuise par les hydrocarbures de houille ou de pétrole, qui dissolvent surtout le phénanthrène et les carbures liquides.

Voici, d'après Perkin, dans quelles proportions ces carbures dissolvent les corps constituant ces gâteaux, à la température ordinaire.

	Pétrole 70-100°.	Benzine 80-100°
Anthracène.....	0,115 p. 100.	0,976 p. 100.
Phénanthrène.....	3,206	21,940
Carbazol.....	0,016	0,510

M. Perkin se sert de pétroles légers. Voici l'appareil employé dans cette opération (Pl. 4).

a représente les moulins où l'on broie les gâteaux retirés de la presse; *a'* est un monte-charges pour la poudre.

b est un réservoir en fer, clos et muni d'un agitateur mécanique *c*, qui peut être chauffé par un jet de vapeur arrivant du tuyau *d* dans un double fond; les solutions s'écoulent par le tube *f* et se répartissent dans les cristallisoirs *e*. De là le liquide, après séparation des cristaux, se rend dans le vase *g*, où il est filtré en *h* et se réunit dans le réservoir fermé *i*. Là une pompe *r* le prend pour le refouler dans les chaudières *o* et *j* où il est distillé, condensé dans les serpentins *p* et réuni dans les réservoirs *m*, *m*, d'où une pompe *r'* refoule le pétrole régénéré en *b* pour servir de nouveau.

Le résidu du pétrole concentré dans les chaudières *o* et *j*, constitue la matière première la plus convenable pour la préparation du fluorène et du phénanthrène. Il sert dans l'industrie, après complète dessiccation, à faire un noir de fumée de qualité supérieure, très recherché pour la fabrication des encres à imprimer les ouvrages de luxe.

L'anthracène ainsi purifié par lavage ou par cristallisation renferme de 43 à 50 p. 100 d'anthracène pur et se vend dans cet état pour la fabrication de l'alizarine. Mais il vaut mieux le purifier encore une fois, aussi le soumet-on à la sublimation.

Cette opération s'effectue dans des appareils représentés par la planche 5, figures 15 et 16.

A représente le foyer, B un surchauffeur de vapeur, C la cornue contenant l'anthracène purifié, avec son trou d'homme E, F le dôme et le tube par lequel les vapeurs arrivent dans G, la chambre de condensation ; un jet d'eau en pluie, lancé par la pomme d'arrosoir H, facilite le refroidissement et la séparation de l'anthracène en paillettes blanches, douées d'une magnifique fluorescence bleue, que l'on récolte sur le sol de la chambre et que l'on séche.

Dans la cornue C on introduit 400 à 450 kilog. de pâte, on chauffe jusqu'à la fusion, puis on fait arriver de la vapeur surchauffée à 220-240° ; la sublimation finie, on enlève la couche de carbure adhérente aux parois de la chambre, ainsi que les lamelles d'anthracène sublimées, on broie le tout sous le moulin ; on le séche, on le tamise et on le livre à la fabrique d'alizarine. Il renferme alors 60 à 70 p. 100 d'anthracène, du phénanthrène, du carbazol, différents carbures peu connus, enfin de petites quantités de phénols supérieurs et d'une base particulière, l'acridine, que l'on peut isoler en traitant l'anthracène brut par l'acide sulfurique faible, auquel elle communique une fluorescence verte.

Dans une sublimation bien conduite on ne doit pas perdre plus de 2 à 3 p. 100 d'anthracène.

Le résidu dans la cornue forme après refroidissement une masse verte très riche en carbazol et ses homologues, en pyrène, en chrysène, etc., que l'on peut isoler par distillation fractionnée.

A côté du procédé de M. Perkin que nous venons de décrire, on a proposé plusieurs autres procédés, qui reposent soit sur l'emploi d'autres dissolvants, tels que la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool méthylique ou éthylique, soit sur des appareils modifiés permettant d'épuiser par déplacement la poudre des gâteaux. On a dû renoncer à l'usage du sulfure de carbone, qui dissout trop d'anthracène à froid et augmente trop les pertes.

L'anthracène, ainsi purifié, et renfermant de 60 à 65 % de carbure pur, est vendu suivant son titre, et livré, comme nous l'avons dit, aux fabriques d'alizarine qui le transforment en couleur suivant différentes méthodes que nous verrons plus loin.

M. Mac-Donald Graham propose (1) de distiller les huiles lourdes jusqu'à ce que le produit qui passe, refroidi, dépôse des cristaux d'anthracène ; on arrête alors la distillation, on laisse un peu refroidir et on coule le contenu de la cornue dans un grand réservoir où, par le refroidissement, l'anthracène cristallise. Il subit alors la série des traitements indiqués plus haut.

M. Dorsett (2) recommande de filtrer les huiles lourdes après refroidissement, sur des toiles métalliques très fines garnies au besoin de tissus de laine ou de

(1) *Chem. News.*, t. XXXIII, p. 99. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVI, p. 234.

(2) Brevet français n° 93,803, du 4^e juillet 1872.

eoton; afin de récolter l'anthracène déposé, que l'on soumet ensuite à la série des traitements indiqués.

M. E. P. Lucas, à Wolverhampton, a breveté en Angleterre l'emploi de fours à coupellation, reliés à un condensateur, pour distiller les brais. Quand il ne passe plus d'huile, on fait passer la flamme de la sole sur le coke restant pour achever de brûler les parties hydrocarbonées; la partie distillée est chauffée avec des huiles minérales; on laisse refroidir et on sépare à la presse les corps solides, formés surtout de chrysène et d'anthracène, que l'on peut isoler en dissolvant le chrysène dans l'huile minérale.

M. Casper a breveté en Angleterre un procédé de purification de l'anthracène basé sur des lavages à l'huile de paraffine puis à l'alcool méthylique.

Un brevet anglais de M. Lucas indique, comme moyen d'augmenter le rendement en anthracène, de faire passer dans des tubes chauffés au rouge et remplis de briques poreuses, les huiles lourdes distillant à 260-360°. M. P. Curie a dans le même but breveté en Angleterre l'addition de soufre aux huiles lourdes; il se forme alors de grandes quantités d'hydrogène sulfuré.

M. H.-J. Ferner (1) recommande de distiller les huiles lourdes, et le résidu du goudron en présence de matières poreuses, et au besoin, avec l'aide d'un vide partiel, pour éviter la surechauffe et la décomposition de l'anthracène. Dans le même but, M. W. Clark (2) indique d'agiter mécaniquement le contenu de la cornue. C'est également ce que recommande la Compagnie parisienne du gaz (3), qui emploie soit un agitateur mis mécaniquement, soit un courant de gaz inerte, surtout le gaz d'éclairage.

M. Bolrens avait proposé, en 1873, de faire passer ces huiles lourdes ou du bâti dans des fourneaux chauffés au rouge, pour les transformer en gaz, carbures utilisables et coke; il se formait ainsi 2 p. 100 de benzine, avec des traces de xylène et de cumène.

La planche 6, fig. 18, représente l'appareil qu'il employait. Ce sont des cornues aa, chauffées par une grille b; c est un canal pour le nettoyage et le tirage; les vapeurs s'échappent en d, tandis que les gaz de la combustion s'échappent par la cheminée e; f, f, sont des portes pour charger les cornues. On les chauffe au rouge sombre, et on fait arriver lentement et régulièrement le bâti par l'un des bouts. Celle-ci se décompose; les vapeurs sont condensées, et les huiles obtenues rentrent dans la fabrication de l'anthracène. Les figures 19 et 20 de la même planche montrent les coupes de ce fourneau.

Avec 100 p. de bâti, il obtenait :

- 27-30 p. 100 d'huiles anthracéniques riches en chrysène et en pyrène.
- 25-18 p. 100 de gaz et un peu d'huile légère.
- 48-23 p. 100 de coke.

MM. Hardman et Wischin (4), emploient les huiles lourdes, bouillant au-dessus de 200°, et plus spécialement les huiles anthracéniques, pour en faire de l'anthracène.

(1) Brevet anglais n° 3.486, du 23 décembre 1871.

(2) Brevet anglais n° 1.456, du 13 mai 1872.

(3) Brevet français n° 95.207, du 10 mai 1872.

(4) Brevet anglais n° 4.517, du 17 novembre 1878.

L'appareil qu'ils emploient est la cornue à gaz, remplie de morceaux de coke, de charbon de bois, de charbon d'os, ou autre matière poreuse imprégnée de charbon; on chauffe au rouge sombre et on fait arriver un filet lent et régulier d'huile lourde. Les vapeurs sont condensées, et le produit traité comme huile à anthracène.

Dosage de l'anthracène.

On ne connaît pas encore de méthode exacte pour doser l'anthracène dans les produits commerciaux. Ceux-ci, en effet, peuvent renfermer les corps suivants :

Naphtaline	C ¹⁰ H ⁸
Acénaphthène	C ¹² H ¹⁰
Fluorène	C ¹³ H ¹⁰
Phénanthrène	C ¹⁴ H ¹⁰
Anthracène	C ¹⁴ H ¹⁰
Méthylanthrène	C ¹⁵ H ¹²
Pyrène	C ¹⁶ H ¹⁰
Chrysène	C ¹⁸ H ¹²
Rétène	C ¹⁸ H ¹⁰
Benzénythrène	
Chrysogène	
Carbazol	C ¹² H ⁹ Az
Phénylnaphthylcarbazol	C ¹⁶ H ¹¹ Az.

Essai par l'alcool. — On a essayé de séparer ces corps en utilisant leur différence de solubilité dans l'alcool; celui-ci enlève la naphtaline, l'acénaphthène, le phénanthrène et les carbazols.

On traite à l'ébullition 20 grammes de carbure par 150^{cc} d'alcool à 88-93 p. 100; on laisse refroidir à 45°, on filtre et on lave le résidu avec de l'alcool froid de même force jusqu'à ce que le liquide filtré occupe 400^{cc}. On sèche à 100° et on pèse. Le poids trouvé, multiplié par 5, donne la richesse centésimale en anthracène pur.

Cette méthode est très inexacte et donne des surcharges souvent du tiers aux trois quarts et plus du vrai chiffre.

Essai au sulfure de carbone. — Aussi a-t-on remplacé l'alcool par le sulfure de carbone, qui dissout faiblement l'anthracène, et enlève assez bien la plupart des autres carbures, surtout le méthylanthrène.

Dans un flacon, on arrose 20 grammes de produit brut avec 60^{cc} de sulfure de carbone; on bouché le flacon et on agite bien; on laisse reposer et on verse le contenu dans un filtre que l'on couvre d'une plaque de verre; on lave le flacon avec 60^{cc} de sulfure de carbone, que l'on verse de nouveau sur le filtre. Quand tout le liquide est décanté, on retire le papier de l'entonnoir, on le plie et on le presse entre des feuilles de papier buvard; on sèche à 100° et on pèse. Le poids multiplié par 5 donne la richesse centésimale en anthracène pur.

Ce procédé est bien supérieur au précédent, et les résultats qu'il donne sou-

bons quand on opère avec les anthracènes obtenus à basse température, en ne dépassant pas la formation du brai gras dans la distillation du goudron ; mais si l'opération a été poussée plus haut, jusqu'à l'ébullition du pyrène, du chrysène et du rêtène, on a des surcharges qui peuvent aller jusqu'à la moitié du vrai chiffre. Cependant elle est incomparablement préférable à la première et devra être employée quand on ne voudra pas recourir à la suivante.

Essai par l'antraquinone. — Cette méthode, indiquée pour la première fois par M. Luck, offre l'avantage de peser l'anthracène sous la forme de son produit d'oxydation, l'antraquinone, forme qu'il est destiné à recevoir dans la fabrication, et de donner ainsi une idée du rendement industriel qu'il fournira. Elle se base sur les faits suivants :

L'anthracène, oxydé par l'acide chromique en solution acétique, se transforme en *antraquinone*, corps inattaqué par l'acide chromique et insoluble dans les alcalis.

La naphtaline donne de même la naphtoquinone, que l'oxydation transforme en *acide phthalique*, soluble dans l'eau et les alcalis.

L'acénaphtène donne l'*acide naphtalique* (naphtène dicarbonique), soluble dans les alcalis.

Le fluorène donne l'*acide phthalique*, soluble dans l'eau et les alcalis, par l'attaque complète de la molécule.

Le phénanthrène donne la phénanthraquinone, que l'oxydation ultérieure transforme en *acide diphenique*, soluble dans les alcalis.

Le méthylanthracène (1) donne la *méthylantraquinone*, insoluble dans les alcalis, puis l'*acide antraquinone carbonique*, soluble ; il se forme aussi de l'antraquinone par oxydation et départ du groupe méthylque. Dans l'industrie, on s'arrête, pendant l'oxydation, à la méthylantraquinone, qui donne des alizarines méthylées au moins aussi belles que les alizarines ; tandis que dans la méthode analytique on ne peut retrouver que l'*acide antraquinone carbonique* dans l'eau de lavage alcaline.

Le pyrène, le *chrysène*, le *benzérythrène* et le *chrysogène* sont transformés en quinones, puis en produits solubles dans les alcalis.

Le rêtène par oxydation donne de l'*acide phthalique* et du *dioxycrétilène*, qui paraît ultérieurement oxydé et rendu soluble dans les alcalis ; ce corps est rouge brique et colore l'antraquinone en orange.

Enfin, quelques échantillons d'anthracène brut renferment, en outre, un carbone vert foncé, fusible vers 271°, très réfractaire à l'oxydation et fort peu soluble dans l'acide acétique, ce qui permet sa séparation dès le début.

M. Luck a proposé la marche opératoire suivante :

Dans un petit ballon, on dissout à chaud 1 gramme d'anthracène brut, bien échantillonné et bien mélangé, dans 40 à 50° d'acide acétique cristallisant, en ajustant sur le ballon un bouchon avec un large tube pour condenser et faire retomber les vapeurs d'acide acétique. Si la solution n'est pas jaune et bien limpide, il faut la filtrer à l'ébullition et laver le filtre avec un peu d'acide acétique bouillant.

(1) G. Schulze, *Ber. Deut. Chem. Gesell.*, t. X, p. 1051.

Maintenant, au liquide en ébullition, on ajoute par petites quantités une solution de 45 grammes d'acide chromique dans 2^e d'eau et 10^e d'acide acétique cristallisable ; on fait bouillir 3 à 4 heures ; on laisse refroidir, on étend à 200^e, et on laisse reposer jusqu'au lendemain. On récolte l'antraquinone sur un filtre taré, on lave à l'eau, puis à la lessive de soude très étendue et chaude, enfin avec de l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre. On sèche à 100° ; on pèse, on ajoute 1 centigramme pour compenser les pertes, telles que la solubilité de l'antraquinone dans l'acide acétique faible ; le poids trouvé, multiplié par 0,8556, donne la quantité d'anthracène pur correspondante.

Si l'acide chromique employé contenait du plomb, il fandrait, en outre, laver l'antraquinone à l'accétate d'ammoniaque.

MM. Davis recommandent de laver préalablement les filtres avec de l'acide acétique cristallisable, puis de l'eau, ensuite de la soude faible, et enfin de l'eau, avant de les sécher à 100° et de les tarer ; de cette manière, les filtres étant traités comme ils le seront pendant le dosage, celui-ci serait plus précis.

L'antraquinone doit être jaune clair pâle. Si elle est orange, elle contient de la phénanthraquinone ou du dioxyrétistène ; on la purifie de la manière suivante : On fait tomber avec la pissette l'antraquinone lavée dans une petite capsule de porcelaine ; on ajoute 1 ou 2^e de lessive de soude, puis 4^e de solution concentrée de permanganate de potasse, et on fait bouillir 5 minutes en agitant. Si la solution se décolore, on ajoute de nouveau du permanganate jusqu'à ce que, après 5 minutes d'ébullition, le liquide reste coloré en rouge intense. On laisse un peu refroidir et on rend fortement acide par l'acide sulfurique étendu ; puis on dissout le peroxyde de manganèse formé en ajoutant quelques cristaux d'acide oxalique. On filtre, on lave bien à l'eau, puis à la soude faible, enfin à l'eau ; on sèche et on pèse.

MM. Meister, Lucius et Brüning ont proposé (4) une méthode un peu différente : on introduit dans un ballon, relié à un réfrigérant descendant, 1 gramme de l'anthracène à essayer, avec 45^e d'acide acétique cristallisable ; on fait bouillir, et pendant l'ébullition on laisse tomber goutte à goutte, par un tube à robinet, 15 grammes d'acide chromique dissous dans 10^e d'eau et 40^e d'acide acétique cristallisable ; cette addition doit durer 2 heures. On laisse bouillir encore 2 heures ; puis on abandonne le tout pendant 12 heures ; on étend de 400^e d'eau et on laisse 3 heures. L'antraquinone est recueillie sur un filtre et lavée à l'eau, à la potasse faible bouillante et à l'eau bouillante ; puis elle est introduite dans une capsule à l'aide de la pissette et séchée à 100° ; dans la capsule même on ajoute environ 10 grammes d'acide sulfurique fumant à 68° Baumé, et on chauffe pendant 10 minutes à 100° ; on laisse reposer 12 heures dans un endroit humide et on étend de 200^e d'eau. On recueille l'antraquinone sur un filtre taré, on la lave à l'eau, à la potasse faible, à l'eau bouillante ; on sèche à 100° et on pèse ; puis on incinère le filtre pour avoir les cendres, que l'on déduit du poids trouvé.

Le poids de l'antraquinone, multiplié par 0,8556, donne le poids de l'anthracène correspondant.

(4) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 167. — *Chemisches Centralblatt*, 1876, p. 810. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 327.

Un procédé presque identique a été donné par M. J.-B. Bros (1).

M. J.-T. Brown propose de broyer 30 grammes d'anthracène brut dans un mortier, avec 250 grammes d'éther de pétrole, de jeter le tout sur un filtre taré, et de sécher à 60°-80°. On a ainsi l'anthracène, et par différence les impuretés enlevées par le pétrole. Un dosage par oxydation donne ensuite la quantité d'anthraquinone et par suite d'anthracène sur le produit purifié, d'où l'on calcule facilement la teneur de l'échantillon.

(1) *Chemical News*, t. XXXIV, p. 279. — *Chemisches Centralblatt*, 1876, p. 138.

DEUXIÈME PARTIE
SÉRIE AROMATIQUE

BENZINE ET SES DÉRIVÉS

BENZINE

La benzine, à la température ordinaire, se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur assez agréable; sa densité est de 0,8841 à 15° (Mendelejeff), de 0,8994 à 0° (Kopp). Soumise à l'action du froid, elle se prend en une masse cristalline fusible à 4°,45 (Regnault). Son point d'ébullition est situé vers 80°36 (Regnault) ou 80°,60 (Adrieen), à la pression de 760 millimètres.

Un mélange de benzine et d'eau bout vers 69° (Naumann).

La benzine est à peine soluble dans l'eau; elle se dissout à peu près en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois, l'acétone, l'acide acétique cristallisant, le chloroforme. Elle dissout en notables proportions le soufre (2 p. 100 à 13°, 12 p. 100 à 80°), le phosphore, l'iode, les matières grasses, les résines, le bitume, un grand nombre d'alcaloïdes, etc.

Action des halogènes. — Le chlore et le brome donnent suivant les conditions des dérivés d'addition ou de substitution.

Le perchlorure d'antimoine agit vivement en donnant du chlorure de carbone C_6Cl_6 ; le perchlorure de phosphore et l'iode ne l'attaquent pas.

Action des agents réducteurs. — L'acide iodhydrique en grand excès, à 280° transforme la benzine en hydrure d'hexyle (Berthelot).

Action des agents oxydants. — Le permanganate de potasse donne difficilement de l'acide formique avec un peu d'acide oxalique et propionique.

L'acide chromique étendu n'agit pas; l'acide cristallisé réagit difficilement.

Avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, Carius a obtenu, entre autres produits, les acides formique, benzoïque et phthalique.

Action du chlorure d'aluminium. — La benzine, en présence du chlorure d'aluminium a une grande tendance à se combiner aux autres corps ; dans ces conditions, elle fixe l'oxygène en donnant du phénol, du soufre en donnant du mercaptan phénylique mélangé de sulfure et de bisulfure de phényle ; elle fixe aussi l'acide sulfureux en donnant de l'acide phénylsulfurique $C_6H_5SO_2H$; avec les chlorures organiques, il se dégage de l'acide chlorhydrique et le radical organique se combine au phényle restant ; ainsi avec l'oxychlorure de carbone on obtient le chlorure de benzoyle et la benzophénone ; avec le chlorure de méthyle, du toluène et ses homologues jusqu'à l'hexaméthylbenzine, etc.

M. Baeyer a obtenu des résultats analogues en opérant avec les aldéhydes en présence d'acide sulfurique. Ainsi un mélange de benzine et de paraldéhyde donne le diphenyléthane



Action de l'acide chlorochromique. — M. Etard a obtenu dans cette réaction de la quinone et un corps chloré, qui, à une température élevée, se transforme en quinone.

Action de l'acide nitrique. — La benzine donne suivant les conditions, de la nitrobenzine ou de la métadinitrobenzine.

Action de l'acide sulfurique. — La benzine donne, suivant la température, la concentration et les proportions, de l'acide phénylsulfureux, des acides phénoléne-disulfureux, ou du sulfobenzide $(C_6H_5)_2SO_2$. L'action est nulle à froid. L'acide sulfurique à 64° Baumé, c'est-à-dire renfermant 1/8 d'eau, ne dissout pas la benzine, tandis qu'il dissoudrait certains de ses homologues supérieurs ; Church a utilisé cette propriété pour purifier la benzine et notamment pour enlever le triphosphène.

La benzine dissout aisément l'acide picrique ; il se dépose de la solution chaude des cristaux qui sont une combinaison définie, et qui se décomposent au contact de l'air. Elle se combine aussi à la picramide.

Action physiologique. — La benzine est un parasiticide excellent ; elle exerce sur la peau une action un peu vésicante. À dose élevée elle est toxique. L'inspiration de ses vapeurs détermine, à dose faible, des accidents divers, analogues à ceux produits par l'alcool.

M. le docteur Neumann et l'un de nous ont étudié complètement cette action dans un travail qui a paru dans les *Annales d'hygiène* de 1883. Nous donnons ici un court résumé de ce travail :

Des troubles assez graves peuvent surgir chez les ouvriers occupés à la distillation.

On retrouve là, comme dans la forme légère, mais à un degré plus marqué, l'ivresse accompagnée d'un délire bruyant ; l'individu devient d'une loquacité intarissable. On n'observe jamais le tremblement des lèvres ni des mains, ainsi que cela se voit dans le délire alcoolique. D'autres fois, la parole s'embarrasse, le malade bredouille ; dans l'observation de Guyot, on a noté l'aphasie qui persistait pendant trois jours ; on a également signalé des accès épileptiformes répétés, suivis parfois de coma, l'aphonie, des troubles mentaux (changement et bizarrie de caractère, hallucinations) la perte des facultés génératives, qui constitue

quelquefois un des premiers symptômes de l'intoxication chronique. On voit aussi des parésies, des paralysies (chez le malade de M. Guyot il y eut de l'hémiplégie faciale), des troubles de la sensibilité (anesthésie, hyperesthésie).

Notons encore parmi les principaux faits saillants de l'intoxication par la benzine : l'anémie (Quinquaud), l'accélération du pouls, l'odeur de benzine qu'exhalent les malades ; les dents et le bord libre des gencives peuvent présenter une coloration noirâtre ; ce liseré est plus foncé que le liseré saturnin, dont il se différencie également par sa tendance à envahir toute l'étendue des dents. Les expériences faites sur les animaux concordent avec les faits cliniques et permettent de comparer l'action de la benzine à celle de l'éther, du chloroforme, et plus encore à celle de l'alcool. De même que dans l'empoisonnement alcoolique, on voit se produire de l'excitation générale suivie de troubles musculaires, de troubles de la sensibilité, de perversion de l'intelligence (hallucinations, etc.) ; M. le Dr Gabalda, dans son travail, rapproche également l'empoisonnement par la benzine de l'alcoolisme, et il fait remarquer à l'appui que les ouvriers qui, la veille ou le jour même, ont fait des excès de boissons, sont beaucoup plus rapidement et plus gravement influencés que les autres ; chez eux l'action de l'alcool semble, pour ainsi dire, compléter celle de la benzine. Aussi est-ce à tort que les ouvriers teinturiers, qui connaissent très bien l'ébriété due aux vapeurs de benzine, cherchent à prévenir ou à combattre cette ivresse par l'ingestion d'eau-de-vie. C'est là, dans l'espèce, un singulier moyen prophylactique, qui, loin d'atténuer les effets de la benzine, en favorise au contraire le développement et en accroît l'énergie en y ajoutant l'action similaire des préparations alcooliques.

L'ensemble des troubles fonctionnels habituellement observés semble indiquer que le poison exerce plus spécialement son influence toxique sur l'encéphale. Quant au mode d'élimination de la benzine, il semble résulter des travaux publiés sur ce sujet, et surtout de ceux de Baumann et Herter, que le poison s'élimine presque totalement en nature par les poumons ; un dixième à peine se trouve dans les urines à l'état de phénol et d'autres produits (pyrocatechine et hydroquinone, etc.), libre et surtout combiné à l'acide sulfurique sous la forme de phénolsulfate de potasse.

BENZINES CHLORÉES

La benzine monochlorée, C_6H^5Cl , est liquide ; sa densité à -30° est de 1,647 ; à 0° de 1,1293 ; à 10° de 1,1169 ; à 20° de 1,1088 ; à 123° de 0,9958. Son coefficient de dilatation est 0,00116. Elle ne se solidifie qu'au-dessous de -40° et bout à 132° .

Elle n'est pas attaquée par la potasse bouillante. L'acide sulfurique la transforme en dérivé sulfoconjugué.

L'acide nitrique la transforme en nitrochlorobenzine $C_6H^5ClNO_2$.

Nous donnons pl. 12, fig. 52, le dessin de l'appareil qui sert à préparer les benzines chlorées dans les laboratoires.

Le chlore se prépare dans le matras A, chauffé sur un fourneau ; on le remplit à moitié de peroxyde de manganèse, en morceaux de la grosseur d'un pois, et on

verse par le tube en S de l'acide chlorhydrique ordinaire. Quand le dégagement se ralentit, on chauffe légèrement à l'aide d'un fourneau à gaz. L'opération finie, on laisse refroidir. Quand il ne donne plus de chlore, on jette les 3/4 du liquide, et on remplit de nouveau d'acide et de peroxyde neuf. Le chlorure de manganèse qui reste a pour effet de retarder l'attaque du peroxyde, qui n'a plus lieu qu'à chaud et peut se régler bien plus facilement.

B est un flacon laveur plein d'acide sulfurique; il sert à sécher le chlore et à apprécier la vitesse du courant gazeux.

Dans la cornue C on introduit la benzine avec 5 à 10 pour 100 d'iode; on fait bouillir à l'aide du fourneau à gaz dont la chaleur est régularisée par une double toile métallique. Les vapeurs sont condensées dans le réfrigérant à reflux, tandis que l'acide chlorhydrique formé se dégage au bout de l'appareil.

Quand on suppose que la réaction est complète, on supprime le tube qui amène le chlore, en enlevant le bouchon qu'on remplace par un bouchon pareil muni d'un thermomètre plongeant dans la vapeur; on retourne le réfrigérant de manière à condenser les vapeurs et à réunir dans un flacon les liquides obtenus.

On distille alors jusqu'à ce que le thermomètre marque 120°; ce qui reste dans la cornue est mis à part, ce qui a distillé est introduit dans la cornue, le réfrigérant étant de nouveau disposé à reflux, et on fait passer le chlore. Finalement on réunit tous les produits, on les lave à l'eau alcaline, puis à l'eau pure; on sèche, puis on rectifie en recueillant à part de 5 en 5 degrés. Ce qui passe au-dessus de 150° est recueilli dans la glace; on filtre pour séparer la benzine bichlorée, puis on fractionne de nouveau le liquide écoulé et on finit par isoler une portion bouillant de 130° à 140°. Celle-ci est réunie aux portions analogues du premier fractionnement, et le tout est fractionné avec soin plusieurs fois, jusqu'à ce qu'on ait un liquide bouillant à 132°,5-133°. On a ainsi la benzine monochlorée pure.

Pour la parabichlorobenzine, on arrête le courant de chlore quand le produit commence à cristalliser par le refroidissement. On laisse refroidir le contenu de la cornue dans un endroit frais; on laisse égoutter les cristaux et le liquide est chloré de nouveau. Le liquide de nouveau refroidi, laisse des cristaux qu'on réunit aux premiers, et la partie qui s'éconde est fractionnée en séparant les produits trichlorés qui restent dans la cornue à 175°; par le refroidissement du produit distillé on a de nouveaux cristaux. Finalement ces cristaux sont séchés dans du papier buvard, et lavés à l'eau alcaline au bain-marie; après refroidissement le pain solide est divisé en morceaux et mis à égoutter sur un entonnoir : il s'éconde de la benzine monochlorée et trichlorée. Le résidu est comprimé à la presse et cristallisé dans l'alcool.

Pour les benzines tri, tétra et pentachlorées, nous renvoyons soit au travail de M. Jungfleisch, paru dans les *Annales de chimie et de physique*, soit à la monographie des carbures de l'*Encyclopédie*.

Les tableaux suivants résument les propriétés des dérivés les plus importants de la benzine, avec leur constitution.

FORMULE.	ÉTAT physiqne.	POINT de fusion.	POINT d'ébullition.	POSITION DU RADICAL substitué.					
				1	2	3	4	5	6
Benzine bromée ortho.									
—	— métâ.	liquide	—1	224	Br	Br	Br	Br	Gaz. <i>ital.</i> , IV, 337.
—	— para.	liquide prismes	219,4	Br	Br	Br	Br	Br	<i>Ann. Chemie</i> , CLXV, 169; <i>Brev.</i> , VII, 416.
—	—	tables	218,6	Br	Br	Br	Br	Br	<i>Bull.</i> , II, 205.
—	tribromée.	prismes	89,3	subl.	Br	Br	Br	Br	<i>Gaz. ital.</i> , IV, 408.
—		aiguilles	87,4	Br	Br	Br	Br	Br	<i>Ann. Chemie</i> , CLXV, 173.
—		crystal.	119,6	278	Br	Br	Br	Br	<i>Bull.</i> , II, 205; VI, 42 et 49.
—	tétrabromée.	aiguilles	44	273	Br	Br	Br	Br	<i>Bull.</i> , II, 205; VI, 42 et 49.
—		crystal.	137	Br	Br	Br	Br	Br	<i>Bull.</i> , II, 205; VI, 42 et 49.
—		aiguilles	98,5	Br	Br	Br	Br	Br	<i>Bull.</i> , II, 205; VI, 42 et 49.
—	pentabromée.	aiguilles	>240	subl.	Br	Br	Br	Br	<i>Bull.</i> , II, 205; VI, 42 et 49.
—	hexabromée.	aiguilles	>300	Br	Br	Br	Br	Br	<i>Bull.</i> , II, 205; VI, 42 et 49.
—	Iodée.	liquide	174,5	183	1	1	1	1	<i>Rep. chim. pure</i> , III, 2652; <i>Bull.</i> , V, 464; VI, 42.
—	bromo ortho.	crystal.	40,4	283,7	1	1	1	1	<i>Gaz. ital.</i> , IV, 385.
—	— métâ.	lanes	127	277	1	1	1	1	<i>Gaz. ital.</i> , IV, 385; <i>Rep. chim. pure</i> , III, 262; <i>Bull.</i> , VI, 42.
—	— para.	lanuelles	76	subl.	?	?	?	?	<i>Bull.</i> , VI, 42.
—	trifluorée.	aiguilles	40	180	F1				<i>Phil. Trans.</i> , 1864, 3, 702.
—	fluorée.	crystal.	67,4	196	C1				<i>Gaz. ital.</i> , IV, 343.
—	chlorobromée.	huile		>283	1	Cl			<i>Gaz. ital.</i> , IV, 343.
—	chloroiodée.	prismes	56	227,6	1	Cl			<i>Gaz. ital.</i> , IV, 343.
—	bromoiodée.	liquide		257,4	1	Br			<i>Gaz. ital.</i> , IV, 340.
—		baïle		232	1	Br			<i>Gaz. ital.</i> , IV, 399.
—		prismes	91,9	234,5	1	Br			<i>Gaz. ital.</i> , IV, 399.

Dérivés du sulfobenzene.

	FORMULE.	ÉTAT physique.	POINT de fusion
Sulfobenzene.	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3^{\ominus}$	prismes	128
— monochloré.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^{\ominus}\text{Cl}^{\oplus}$	lamelles	93
— dichloré.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}^{\oplus}$	lamelles	147
— tribromé.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{Br}^{\oplus}$	aiguilles	172
— dihydroxytétrachloré.	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{SO}_3^{\ominus}$	aiguilles	239
— dioxytétrabromé.	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{S}(\text{O})_2\text{Br}^{\oplus}$	aiguilles	n°
— dioxyméthylé.	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_2\text{SO}_3^{\ominus}$	palettes	130
— dihydroxytétrachloré.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{Cl}]_4\text{SO}_3^{\ominus}$	prismes	289
— tétrabromé.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{Br}]_4\text{SO}_3^{\ominus}$	prismes	279
— tétraiodé.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{I}]_4\text{SO}_3^{\ominus}$	aiguilles	260
— binitré.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{NO}_2]_2\text{SO}_3^{\ominus}$	palettes	197
— — bilydroxylé.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2\text{SO}_3^{\ominus}$	tables	n°
— — dioxyméthylé.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{OCOCH}_3]\text{SO}_3^{\ominus}$	prismes	213
— — dihydroxytétrabromé.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{OH}]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	aiguilles jaunes	284
— — — bidoxyté.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{OH}]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	aiguilles	294
— — — tétranitro dihydroxyté.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{NO}_2]_2\text{SO}_3^{\ominus}$	solide	253
— — — diméthylaniliné.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{Az}]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	aiguilles	82
— — — diaminé dihydroxyté.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{OH}]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	prismes	n°
— — — — dioxyméthylé.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{OH}]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	aiguilles	n°
— — — — méthylé sulfoetoxylébenzide.	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{CH}_2\text{OCH}_3]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	lamelles	121,5
— — — — diméthylbenzide, dérivé α	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+[\text{CH}_2\text{OCH}_3]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	aiguilles	80
— — — — — dérivé β	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+[\text{CH}_2\text{OCH}_3]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	rhomboides	99,5
— — — — — Di-méthylaniliné, α	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{CH}_2\text{OCH}_3]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	aiguilles	91
— — — — — β	$\text{C}_6\text{H}_5[\text{AO}_2^{\ominus}]_2[\text{CH}_2\text{OCH}_3]^2\text{SO}_3^{\ominus}$	crystal.	110
Acide phénylsulfinaïque.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^{\ominus}\text{H}^+$	prismes	n°
— — — chloré.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}^{\oplus}$	aiguilles	68
Disulfobenzide.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{S}(\text{O})_2\text{H}$	aiguilles	89
— bromé.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{S}(\text{O})_2\text{Br}^{\oplus}$	aiguilles	45
— bichloré.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{S}(\text{O})_2\text{Cl}^{\oplus}$	liquide	n°
		prismes	137

Fabrication de la benzine pure.

Les huiles légères bouillant de 80 à 150°, renfermant la benzine et ses homologues, ont servi, en 1847, à Mansfield pour préparer la benzine pure; il la séparait à l'aide d'un appareil (pl. 8, fig. 31) composé d'une chaudière que surmontait un grand condensateur de forme ovoïde, entouré d'un réservoir rempli d'eau. Un tube conduit les vapeurs dans un serpentin.

Les vapeurs se dégageant de la chaudière échauffent par leur condensation l'eau du condensateur qui arrive à 80°, point d'ébullition de la benzine; celle-ci distille alors, tandis que les vapeurs de carbures supérieurs se condensent et retombent dans la chaudière. Quand la benzine a entièrement passé, les vapeurs des carbures supérieurs échauffent l'eau à l'ébullition, et le toluène, bouillant à 111°, est entièrement arrêté dans le cohabiteur. Mansfield employait alors la congélation pour séparer la benzine cristallisable de la petite proportion de carbures supérieurs qu'elle avait entraînés.

En 1860, M. E. Kopp signale les avantages que présenteraient les appareils à rectifier les alcools, dans la séparation industrielle des carbures benzéniques. Cette idée fut réalisée par M. Coupier, qui, en 1863, breveta (1) l'emploi d'un appareil représenté planche 7, fig. 24, 25, 26.

Légende de l'appareil.

- a* colonne à rectifier.
- b* plateaux vus en place.
- c* chaudière dans laquelle s'opère le chauffage au moyen d'un serpentin à vapeur *d*.
- e* entrée de vapeur.
- f* robinet de vidange.
- f'* trou d'homme.
- g* tubulure d'alimentation.
- h* thermomètre de la colonne.
- i* col de cygne conduisant la vapeur dans la bâche *k*.
- j* serpentins placés dans la bâche *k* et portant des tuyaux *l* conduisant aux plateaux.
- k* bâche fermée ou réchauffeur, rempli d'une solution de chlorure de calcium.
- l* cannes pour le retour des liquides condensés.
- m* thermomètre de la bâche.
- n* serpentin réfrigérant.
- o* serpentin de vapeur pour chauffer la bâche.

Les figures 25 et 26 représentent les plateaux isolés. La vapeur du carbure arrive sous la calotte *r*, et de là dans les tuyaux *q* percés de trous; elle se lave dans le liquide auquel elle enlève les parties plus volatiles en lui abandonnant ses produits supérieurs, puis va barboter de même dans le plateau suivant. Les tubes de trop-plein *s* déversent l'excès de liquide dans les plateaux inférieurs et de là à la chaudière. *p*, *p*, sont des chicane.

En effectuant la jonction des plateaux à l'aide de rondelles de plomb boulonnées, MM. Ch. Girard et de Laire ont pu porter à vingt le nombre des plateaux, et augmenter considérablement la puissance de l'appareil, tout en évitant les pertes résultant des fuites.

(1) N° 58.083, du 4 avril 1863, avec addition du 21 décembre 1864. Mode de séparation des hydrocarbures complexes de toute nature et de leurs dérivés.

Supposons qu'on ait à fractionner un benzol passant de 80 à 120°, c'est-à-dire un mélange de benzine et de toluène; on fait arriver dans le serpentin *d'* de la vapeur à deux atmosphères et on maintient la bâche à 75° environ; les vapeurs de toluène et de benzine s'élèvent graduellement dans la colonne eu l'échauffant; et les plateaux une fois remplis de liquide, la vapeur déjà lavée et composée de benzine presque pure arrive dans les serpentins *j* de la bâche, où toutes les vapeurs de toluène ou de liquides bouillant plus haut que 80 ou 85° sont condensées et retournent aux plateaux, tandis que la benzine passe et vient se condenser dans le réfrigérant. Quand elle ne s'écoule plus, on élève la température de la bâche à 105° et on fait arriver dans le serpentin *d'* de la vapeur à 3 1/2 atmosphères. Le toluène passe alors, mélangé d'une petite quantité de benzine au début, puis sensiblement pur. Avec le xylène et le cumène, il faut pousser la pression de la vapeur à 6 ou 7 atmosphères, et faire monter la température de la bâche à 165°, au moyen de paraffine.

Voici les résultats obtenus par M. Coupier en distillant 100 litres d'un benzol passant de 80 à 150°.

De 62 à 80°	on obtient 6 litres de benzine impure.	
80 à 82°	44	benzine pure.
82 à 110°	6	mélange de benzine et toluène.
110 à 112°	17	toluène pur.
112 à 137°	5	mélange de toluène et xylène.
137 à 140°	9	xylène.
140 à 148°	5	xylène et cumène mélangés.
148 à 150°	8	cumène (triméthylbenzine).

Dans les grandes usines on a tenté de remplacer la bâche par le condensateur à air de Savalles construit pour la rectification des alcools, et dans lequel les vapeurs se condensent partiellement en traversant l'espace annulaire d'un double cylindre, tandis que dans le cylindre intérieur une machine soufflante envoie de l'air froid dont l'arrivée est réglée par une soupape; un appareil semblable au travers duquel s'échappe le reste de l'air que n'utilise pas le premier, condense les vapeurs et sert de serpentin réfrigérant. Cet appareil n'a pas donné les résultats qu'on en attendait. Il est représenté fig. 27 et 28.

La benzine s'extract industriellement des benzols à 90 p. 100 que livre l'industrie. Ces benzols sont passés à la colonne que nous avons décrite, et en réglant bien la marche de la distillation et le fonctionnement du réchauffeur, on arrive à retirer du premier coup de la benzine cristallisante.

Les résidus de la distillation sont réunis à des benzols moins riches pour l'extraction du toluène.

Essai de la benzine. — La benzine ne doit pas se colorer par l'acide sulfurique à 66° ou par l'acide nitrique à 40°; plongée dans un mélange réfrigérant elle doit se prendre en masse-solide sans abandonner de liquide quand on retourne le tube; et cette masse doit fondre au-dessus de 0°. Le point de fusion habituel des benzines du commerce est de 3 à 4°; la benzine pure fondant à 5°,5, chiffre le plus élevé trouvé par les expérimentateurs.

Sa densité doit être au moins de 0.87 à 15°; une densité inférieure indiquerait le mélange avec des essences de pétroles.

On recherche le sulfure de carbone par l'ammoniaque alcoolique et le perchlorure de fer (réaction du sulfocyanure).

La benzine exempte de thiophène ne doit pas se colorer en bleu par l'acide sulfurique concentré et un peu d'isatine.

NITROBENZINE

La nitrobenzine $C_6H_5NO_2$, forme un liquide un peu huileux, légèrement jaunâtre, réfractant fortement la lumière, dont l'odeur, assez agréable, rappelle celle des amandes amères; elle bout à 210° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline fusible à $+30^\circ$. Sa densité est de 1,20 à 0° et de 1,186 à 14° . Elle est à peine soluble dans l'eau, un peu soluble dans les eaux acides, et très soluble dans la benzine, l'alcool, l'éther, l'acide nitrique concentré.

Il n'est pas prudent de la distiller à feu nu; mais comme elle se volatilise facilement avec la vapeur d'eau, on peut profiter de cette propriété pour la purifier. Il faut 6 volumes d'eau réduite en vapeur à une atmosphère pour entraîner 1 volume de nitrobenzine.

Action des halogènes. — Le chlore et le bromé n'agissent pas sur la nitrobenzine à froid; mais ils l'attaquent en présence de perchlorure d'antimoine ou d'iode; le premier donne naissance à la chloronitrobenzine méta; tandis qu'en traitant la benzine chlorée, on a les isomères ortho et para.

Agents oxydants. — La nitrobenzine paraît donner des acides nitrobenzoïques. L'acide chlorochromique donne de la nitroquinone (Etard).

Acide nitrique. — Il la dissout. S'il est très concentré, ou mélangé d'acide sulfurique, il donne la binitrobenzine, mélange de trois isomères dans lequel le méla domine.

Acide sulfurique. — Il la dissout à l'ébullition en dégageant de l'acide sulfureux et se colorant.

Alcalis. — Les alcalis, potasse, chaux, etc., ne l'attaquent qu'en présence des agents réducteurs, alcool, poudre de zinc, etc.; il se forme de l'azobenzide, de l'azoxybenzide et de l'aniline.

Agents de réduction. — En liqueur alcaline, amalgame de sodium, zinc, etc., il se forme, suivant les cas, de l'aniline, ou bien de l'azobenzide, et ses produits d'addition; en liqueur acide, avec étain, zinc ou fer, et acide acétique ou chlorhydrique, il se forme de l'aniline. Le sulfhydrate d'ammoniaque, le glucose avec la sonde, l'arsénite de soude, etc., donnent également de l'aniline.

Action physiologique. — Les vapeurs agissent bien plus énergiquement que le produit liquide; ce dernier n'exerce ses effets qu'après 6 à 24 heures d'absorption. Les animaux manifestent les symptômes suivants : forte salivation, larmoiement, respiration difficile, apparence d'ébriété, somnolence sans anesthésie, tremblements de muscles isolés, comme des convulsions.

Les ouvriers malades se plaignent d'irritation brûlante dans la bouche, de picotements sur la langue, de nausées et de vertiges; les cas graves présentent en outre des symptômes de dépression, du coma, de la somnolence, de l'angoisse; le malade se plaint de fourmillements sous la peau du crâne, de bourdonnements

d'oreilles, d'un violent mal de tête ; la démarche, le langage sont désordonnés, des crampes, des convulsions se manifestent ; la peau prend une couleur livide et l'air expiré sent les amandes amères ; la mort est arrivée 14 fois sur 44 cas mentionnés dans la littérature médicale.

Préparation. — Dans un ballon contenant 150^{cc} d'acide azotique fumant, et légèrement chauffé au bain-marie, on fait tomber goutte à goutte 400^{cc} de benzine ; quand une nouvelle addition de carbure ne détermine plus la formation de vapeurs rutilantes, la réaction est terminée. On verse la liqueur dans 2 ou 3 litres d'eau ; il se forme au fond du vase une couche qu'on décante et qu'on lave à l'eau, puis au carbonate de soude faible, enfin à l'eau.

Fabrication de la nitrobenzine.

La fabrication de la nitrobenzine, jadis source de nombreux accidents et d'explosions dangereuses, s'est régularisée à mesure que l'industrie a fourni des composés de plus en plus définis et purs ; en employant des benzols parfaitement débarrassés de phénols et d'alcaloïdes, en combinant au fur et à mesure le carbure et l'acide, en éliminant les vapeurs nitreuses dès leur formation, pour garantir l'ouvrier de leur contact, on est parvenu à rendre cette opération simple, facile et exempte de tout danger.

En 1847 (1) Mansfield fabriqua le premier la nitrobenzine par la réaction de l'acide nitrique fumant sur de l'huile de houille ; il obtenait ainsi de la nitrobenzinc pour la parfumerie. Sur le conseil de M. Pelouze, M. Colas, en 1848, monta la même fabrication par un procédé à peine différent, et désigna son produit sous le nom d'essence de mirbane.

A la suite de plusieurs explosions, Mansfield fut amené à se servir d'un appareil représenté pl. 10 fig. 41, qui consistait en un gros serpentin en verre ou en grès, placé dans un réfrigérant et bifurqué à la partie supérieure ; sur chacune de ces branches on place un entonnoir en verre, et au-dessus les robinets de deux vases en grès ou en verre, renfermant l'acide nitrique (densité 1,50) et la benzincé. On règle ces robinets de telle sorte que le liquide s'écoule en petit filet, et dans le rapport de 3 parties d'acide pour 2 parties de benzine ; le mélange se fait dans le serpentin, la réaction se passe au fur et à mesure sur de petites quantités, et la nitrobenzine formée se refroidit pendant le trajet. Il vaut mieux encore ménager sur la longueur du serpentin de petites cuvettes pour favoriser le contact des liquides qui n'auraient pas réagi.

On a aussi remplacé le serpentin de Mansfield par un long tube de verre, qui traversait obliquement un réfrigérant ; il renfermait un certain nombre de viroles ou saillies de verre ; à la partie supérieure il se recourbait un peu vers le bas, puis se relevait en s'évasant en forme d'entonnoir. L'acide et la benzine se rencontraient dans la courbure et la nitrobenzine se refroidissait ensuite dans le

(1) Brevet anglais demandé en avril 1847, accordé le 11 novembre, enregistré le 8 mai 1848 sous le n° 41960.

trajet du tube; les viroles favorisaient les contacts en complétant l'attaque. Le tube communiquait avec une tourie en grès, pouvant être refroidie, et les vapeurs qui s'échappaient se condensaient dans d'autres touries, puis dans un tube en grès où circulait de l'eau froide. Quand la première tourie était pleine, on si phonnaient le liquide, on décantait l'acide qui avait encore pour densité 1,3, et on lavait la nitrobenzine. Tel est le procédé employé tout au début de l'industrie des couleurs d'aniline.

M. Laroque, vers 1849, essaya de faire réagir la benzine et l'acide nitrique en mélangeant leurs vapeurs.

On a aussi proposé de remplacer l'acide nitrique par un mélange d'acide sulfureux et de nitrate de soude.

Le procédé que l'on emploie aujourd'hui est tout différent. On opère dans de grandes chaudières cylindriques en fonte, d'une contenance de 1 à 2 mètres cubes; elles sont pourvues d'un agitateur mû par la vapeur. On peut les arroser extérieurement à l'aide de filets d'eau froide par la gaine C, ou les chauffer à l'aide d'un serpentin disposé à la partie inférieure. La partie supérieure communique avec la cheminée d'appel des vapeurs nitreuses, et porte un tube deux fois recourbé en S, qui reçoit le mélange d'acides.

La planche 9, fig. 37, représente cet appareil.

A la Phényline (Ris-Orangis), MM. Girard et de Laire employaient des cuves demi-cylindriques de 2 à 3 mètres cubes, disposées horizontalement, fermées par un couvercle qui porte un trou d'homme et deux tubulures; par l'une passait le tube de plomb qui amenait les acides, l'autre était reliée à des touries condensant la benzine, puis à une colonne de grès, remplie de coke imprégné d'acide sulfureux qui absorbait les vapeurs nitreuses; une tourie recevait l'acide saturé qui s'égouttait. Enfin la colonne était reliée à des touries retenant les acides condensés et à un aspirateur qui rejettait les gaz purifiés dans l'atmosphère. On pouvait refroidir instantanément l'appareil au moyen d'une nappe d'eau froide, projetée par un tuyau percé de trous qui faisait le tour de l'appareil. En outre, un agitateur mécanique permet de mettre les couches en contact; la température est sans cesse indiquée par un thermomètre placé à la partie inférieure du cylindre, et un gros robinet permet de vider l'appareil (pl. 9, fig. 38-39).

Enfin on emploie quelquefois la modification suivante (pl. 9, fig. 36); ce sont des chaudières verticales en fonte à fond hémisphérique, disposées en batteries sur un massif de maçonnerie; le couvercle, à rebord, est rempli d'eau froide et laisse passer: un agitateur mécanique e, un tube pour les vapeurs nitreuses e, et un trou f pour le chargement. Après la réaction, il est facile de vider la chaudière par l'orifice g muni d'un robinet en porcelaine.

Le meilleur système est celui de Ris, à disposition horizontale, car il évite les couches distinctes qui se forment dans les appareils verticaux, qui échappent à l'action de l'agitateur, et qui, ayant acquis une certaine chaleur, se trouvent brusquement amenées au contact du carbure, réagissent violemment et déterminent une explosion.

Proportions. — Pour 100 kilogr. de benzine cristallisable, on emploiera 118-120 kilogr. d'acide nitrique et 200 kilogr. d'acide sulfureux.

L'acide nitrique doit marquer 44° Baumé, et être exempt de chlore et de vapeurs nitreuses; l'acide sulfurique doit être à 66° Baumé.

Les acides peuvent être mélangés d'avance, ou introduits séparément dans des tourics en grès munies de robinets en porcelaine, dont les débits sont réglés de telle sorte que les acides, coulant dans un entonnoir commun et dans un tube refroidi pour arriver à la chaudière, soient entre eux dans les rapports que nous venons d'indiquer.

Marche de l'opération. — Dans l'un des vases que nous avons décrits, on introduit du coup la totalité du benzol dont, la quantité peut être le cinquième ou le dixième de la capacité de l'appareil, soit de 100 à 300 kilogr. chaque fois. On met l'agitateur en mouvement, et on fait arriver le mélange d'acides, en surveillant avec soin la température; on opère à 30° au plus dans les appareils horizontaux; dans les cylindres verticaux, on commence à froid, puis on complète la réaction en chauffant par la vapeur jusque vers 80 ou 90°; si on laisse le liquide s'échauffer l'attaque devient trop vive, et on ne peut plus maîtriser les réactions secondaires qui échauffent rapidement la masse et provoquent une explosion. Il est donc de la plus haute importance de régler le courant d'acide d'après la température, accélérant si elle est trop basse, diminuant quand elle augmente; enfin dans le cas d'une élévation subite, on doit recourir au refroidissement énergique produit par l'eau froide projetée autour de l'appareil; il faut aussi faire marcher l'agitateur régulièrement et assez vite pour empêcher la formation de couches non attaquées.

Lavage. — Une fois l'opération terminée, les liquides se décolorent et se séparent en deux couches distinctes. On enlève la couche inférieure au moyen d'un robinet; cet acide sulfurique renfermant encore quelques centièmes d'acide azotique, un peu d'acide azoteux, de la nitrobenzine, a un titre de 70 p. 100 environ (52° Baumé), et s'emploie dans la fabrication de l'acide nitrique, des superphosphates, comme désinfectant, etc.

Autrefois on lavait la nitrobenzine dans l'appareil même; mais on a recommu que les acides faibles attaquaient trop la fonte et on préfère aujourd'hui laver dans un vase spécial.

On dispose en contre-bas de l'atelier, une grande bâche en fonte, de 5 à 6 mètres cubes (pl. 10 fig. 42), dans laquelle on peut faire le vide au moyen d'une pompe ou d'un jet de vapeur d'eau. Un gros tuyau de fonte met cette bâche en communication avec les appareils à nitrification; le vide aspire alors la nitrobenzine, l'acide et les vapeurs nitreuses. On décante les acides à l'aide de robinets superposés. Au fond de la bâche est un serpentin en fonte percé de trous, par lequel on fait arriver de l'eau sous une certaine pression, en ajoutant une quantité de soude ou de chaux suffisante pour saturer l'acide restant, qui sans cela attaquerait le métal; on décante cette eau et on lave encore à l'eau pure.

Dans d'autres fabriques, on décante les acides dans l'appareil même de nitrification, et on réunit les nitrobenzinés dans un laveur commun (pl. 9 fig. 40). L'eau arrive par le tuyau D, muni d'un robinet et se terminant en pomme d'arrosoir, au fond des bâches en bois A, contenant la nitrobenzine: l'excès d'eau se déverse par le col de cygne B en plomb dans la bâche suivante où le produit entraîné se sépare; à la deuxième décantation l'eau peut être rejetée. On commence géné-



ralement par un lavage à la soude, en employant une soude ayant déjà servi, puis une seconde fois de la soude; on soutire ces lessives par le robinet C, puis on fait arriver l'eau. La nitrobenzine lavée est soutirée par le robinet C.

Dans cet état, elle renferme encore une petite proportion de benzine non attaquée, qu'on sépare par distillation au moyen d'un jet de vapeur.

Les premières portions distillées, plus légères que l'eau, renferment 35 à 60 p. 100 de benzine, et rentrent dans une autre opération.

La nitrobenzine pure bout à 205-210° et a pour densité 1,20 ou 25° B. Celle pour rouge bout à 210-220° et a pour densité 1,18 à 1,19, soit 23° B.

La nitrobenzine ainsi obtenue est suffisamment pure pour faire l'aniline; mais dans quelques cas il est nécessaire de la distiller. Pour cela on l'introduit dans de grands alambics en cuivre, de 2 à 5 mètres cubes, à double fond, pouvant être chauffés par la vapeur surchauffée ou l'air chaud; la vapeur fournie par une chaudière spéciale, arrive par le haut de l'alambic au moyen d'un tube d'étain qui plonge jusqu'au fond en se repliant en serpentin percé de petits trous. On fait arriver la vapeur à 5 atmosphères; il distille alors par heure 150 à 200 kilogr. de nitrobenzine avec 1 mètre cube environ d'eau; la séparation se fait dans de grands réservoirs; l'eau est reprise pour l'alimentation de la chaudière. La nitrobenzine obtenue ainsi est blanche, à peine ambrée et d'odeur agréable.

La nitrobenzine qui renferme du nitrothiophène brunit à l'air. On peut la purifier par des cristallisations répétées, celui-ci restant dans la partie liquide; ou bien en la dissolvant dans l'acide sulfurique et chauffant légèrement, la masse rougit; on précipite la nitrobenzine par l'eau et on réitere ce traitement jusqu'à ce que l'acide sulfurique ne développe plus de rouge.

Rendement. — Le rendement moyen est de 150 p. 100 avec la benzine pure. Il se forme toujours un peu d'acide cyanhydrique et de corps bruns solubles dans les alcalis.

DINITROBENZINE

La benzine peut donner trois dérivés dinitrés :

L'orthodinitrobenzine, fusible à 118°;

La métadinitrobenzine, fusible à 89°,8;

La paradinitrobenzine, fusible à 171°.

Les trois isomères se forment ensemble en traitant la nitrobenzine par l'acide azotique; mais le dérivé méta se forme en quantité bien plus considérable que les deux autres et a seul pris une importance industrielle, aussi nous n'étudierons que lui.

La métadinitrobenzine cristallise en longues aiguilles presque incolores, fusibles à 89°,8, à peine solubles dans l'eau bouillante; elles se dissolvent dans 17 parties d'alcool froid et à peu près en toutes proportions dans l'alcool bouillant.

Le chlore et le brome ne l'attaquent pas.

Les agents réducteurs la transforment en nitraniline $C_6H_4(N_2O_2)(AzII^2)$, puis en phénylène-diamine.

L'acide nitrique monohydraté, mélangé d'acide sulfurique fumant, et échauffé à 130-140° plusieurs heures, la transforme en trinitrobenzine. Ce dernier corps se combine aux carbures, aux bases aromatiques, etc., et oxydé par le ferrieyanure en solution légèrement alcaline, il donne de l'acide pierique.

Préparation. — On mélange à parties égales de l'acide sulfurique concentré et de l'acide nitrique fumant, puis on ajoute peu à peu de la nitrobenzine, tant que les liquides se mêlent. On fait bouillir quelques minutes; par le refroidissement il se dépose de la binitrobenzine que l'on lave bien et que l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Fabrication de la dinitrobenzine:

Les appareils employés sont ceux que nous avons décrits pour la nitrobenzine, mais disposés de manière à pouvoir se chauffer par un système disposé à l'extérieur, le plus souvent un double fond recevant la vapeur.

On peut faire couler la nitrobenzine dans un mélange d'acide nitrique et sulfurique, puis chauffer, enfin laver à l'eau. Mais le procédé généralement suivi consiste à faire réagir d'abord et suivant la manière habituelle :

Sur benzine.	100 kilogr.
Un mélange de : acide nitrique à 40° B.	100
et acide sulfurique à 66° B.	156

Ce mélange est versé par filet, en agitant vivement.

Quand la réaction est terminée, on soutire les acides faibles, et dans la nitrobenzine restante on fait arriver un nouveau mélange de :

puis quand le mélange est bien opéré (la nitrobenzine étant soluble dans les acides concentrés), on chauffe légèrement jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé à la surface se solidifie à froid. On soutire le contenu de l'appareil pendant qu'il est encore chaud, on le lave à plusieurs reprises à l'eau chaude puis à l'eau froide, et on l'emploie directement sans autre purification; la dinitrobenzine ainsi obtenue fond d'habitude entre 80° et 86°.

Signalons le brevet allemand Kendall de Londres (1), qui prépare la dinitrobenzine en faisant passer dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique le gaz d'éclairage obtenu avec des charbons à fort rendement en benzine.

TRINITROBENZINE

La métadinitrobenzine, chauffée en tubes scellés avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique fumant, donne une trinitrobenzine, fusible à 121°, et qui se combine (4) aux carbures comme l'acide pierrique. La combinaison benzénique

(1) N° 47876 du 28 juin 1881.

(2) Hepp, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 4.

est peu soluble ; la combinaison naphtalique $C_6H_3(AzO_2)_3C_6H_5$ forme de longues aiguilles blanches, altérables, fusibles à 152°. La trinitrobenzine et l'aniline donnent des aiguilles rouges fusibles à 123°, et avec la diméthylaniline on a des aiguilles violettes fusibles à 108°. Le ferrieyanure de potassium en solution alcaline la transforme en acide pierique : elle est donc diméta.

L'orthoparatrinitrobenzine, chauffée avec l'aniline, donne la dinitrodiphénylamine fusible à 153°.

NITROCHLOROBENZINE

On prépare l'ortho et la paranitrochlorobenzine en versant lentement la benzine monoéthorée dans l'acide nitrique fumant bien refroidi ; on coule ensuite le produit dans l'eau ; il se précipite une masse semi-résineuse qu'on lave et qu'on fait fondre sous l'eau additionnée de soude ; on laisse refroidir et on fait encore fondre sous l'eau pure en agitant. Après refroidissement, le produit est dissous dans l'alcool chaud et abandonné à cristallisation. Le dérivé para se dépose et peut être purifié par une seconde cristallisation ; il fond à 83° et bout à 242° sans altération. Il est insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau chaude et l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. L'acide nitrique fumant le dissout sans l'attaquer ; mêlé à l'acide sulfurique, il donne l'orthoparabinitrochlorobenzine. La paranitrochlorobenzine se dissout dans l'acide sulfurique, surtout chaud, et donne à chaud un acide sulfoconjugué dont le sel de baryte est soluble dans l'eau bouillante.

L'orthonitrochlorobenzine reste dans la solution alcoolique. Elle fond à 32°,5 et bout à 243°.

L'orthoparadinitrochlorobenzine s'obtient en mélangeant l'acide nitrique fumant et l'acide sulfurique concentré, ajoutant le mélange brut de nitrochlorobenzine lavé et séché dans du papier buvard, puis chauffant lentement le tout. Une réaction assez vive se déclare ; quand elle est terminée, on verse la masse dans l'eau ; les cristaux qui se déposent sont recueillis en filtrant le liquide sur du coton de verre. On lave à l'eau, on fait fondre sous l'eau alcaline, puis sous l'eau pure, on égoutte le pain et on le laisse sécher sur du papier buvard ; on fait ensuite cristalliser dans l'éther bouillant qu'on laisse refroidir très lentement. Dans les laboratoires, voici comment on peut opérer : un becherglass B assez grand (pl. 12 fig. 57), pouvant contenir le triple de dissolution, est fermé avec du papier plié, ou un bouchon, au travers duquel on fait passer l'entonnoir C muni de son filtre à plis et maintenu dans un anneau de support. Ce becherglass plonge dans l'eau tiède ou chaude, à 33° si c'est de l'éther, à 75° si c'est de l'alcool, renfermée dans le bocal A ; un triangle en fer avec des ronds de plomb, ou l'anneau qui supporte le filtre, sont posés sur le becherglass et l'empêchent d'émerger du bocal. On a de la sorte une enveloppe d'eau chaude qui empêche un refroidissement trop rapide.

On peut aussi avoir des étuves à refroidissement ; ce sont des caisses ou tonnelets vides qu'on remplit de débris de laine, de molleton, de feutre ; on tasse cette matière peu conductrice autour du vase bouché renfermant la solution, on

couvre le tout d'un morceau de flanelle ou d'étoffe de laine, on adapte le couvercle et le liquide se refroidit très lentement.

L'orthoparadinitrochlorobenzine fond à 54° et bout à 315° en se décomposant un peu. Elle est presque insoluble dans l'alcool froid, assez soluble à chaud, très soluble dans l'éther et le chloroforme, surtout chauds. L'acide sulfurique donne un acide sulfoconjugué.

La métanitrochlorobenzine se prépare en faisant passer du chlore dans de la nitrobenzine additionnée de perchlorure d'antimoine ou d'iode. Avec le premier de ces corps, on introduit dans une cornue 200 grammes de nitrobenzine et 20 grammes de perchlorure d'antimoine, puis on chauffe et on fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que l'augmentation de poids de la cornue soit de 62 grammes. Le produit est lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau, à la soude, puis à l'eau, enfin on distille en recueillant jusqu'à 230° et chlorant de nouveau cette portion ; la fraction de 230 à 245° est fortement refroidie et on détermine la cristallisation de la métanitrochlorobenzine à l'aide d'un cristal qu'on projette dans la masse. On la purifie par cristallisation dans l'alcool.

Elle bout à 230° ; elle existe sous deux formes cristallines, l'une fusible à 44°,2, l'autre qui fond à 23°,7 et se transforme rapidement en la première.

Bouillie avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant par parties égales, dans une cornue reliée à un réfrigérant ascendant, elle donne une métaparadinitrochlorobenzine que l'on isole en versant le contenu de la cornue dans l'eau et purifiant le produit par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il existe sous quatre modifications isomériques fusibles à 36°,3, à 37°,1, à 38°,8, la quatrième étant liquide.

La chlorotrinitrobenzine ou chlorure de picryle se prépare en traitant l'acide picrique par le double de son poids de perchlorure de phosphore à l'ébullition ; on distille ensuite l'oxychlorure et on décompose le résidu par l'eau ; on lave la masse insoluble à l'éther, et on fait cristalliser dans l'alcool ou le pétrole. Elle fond à 83°.

Nous résumons dans les tableaux suivants les propriétés des plus importants dérivés de la nitrobenzine, avec leurs positions dans la formule de constitution hexagonale :

	FORMULE.	ÉTAT physiquelique.	POINT de fusion.	POINT d'ablation.	POSITION DU RADICAL SUBSTITUÉ.					
					1	2	3	4	5	6
benzine trichlorobinitrée,										
—	$C_6HCl^3(AzO)^2$	prisines	103,5	335	?	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
—	$C_6HCl^4(AzO)^2$	aiguilles	99	304	AzO ²	Cl	Cl	Cl	Cl	Ber., X, 270; thèse Jungfleisch.
—	$C_6HCl^5(AzO)^2$	cristaux	63,5	w	Cl	Cl	Cl	Cl	AzO ²	Ber., X, 270.
—	$C_6Cl^6(AzO)^2$	aiguilles	21	w	Cl	AzO ²	Cl	Cl	Cl	Ber., X, 270.
—	$C_6Cl^7(AzO)^2$	aiguilles	146	328	AzO ²	Cl	Cl	Cl	Cl	Thèse Jungfleisch.
—	$C_6Cl^8(AzO)^2$	aiguilles	41,5	261	AzO ²	Br	w	w	w	Ber., VII, 1175.
—	$C_6H^4Br(AzO)^2$	lamelles	56	256,5	AzO ²	w	Br	w	w	Ber. Chem. Gesell., VI, 4543.
—	$C_6H^5Br(AzO)^2$	prisanes	126	255	AzO ²	w	Br	w	w	Bull., VI, 40.
—	$C_6H^6Br(AzO)^2$	cristaux	75,3	w	Br	AzO ²	w	AzO ²	w	Bull., VI, 40.
—	$C_6H^7Br(AzO)^2$	lamelles	59,4	w	Br	AzO ²	w	AzO ²	w	Ber., VII, 4563.
—	$C_6H^8Br(AzO)^2$	aiguilles	38,6	w	AzO ²	w	Br	w	w	Ann. Ch. Pharm., CLXV, 476; Ber., V, 53;
—	$C_6H^9Br(AzO)^2$	tabletes	61,6	w	AzO ²	Br	w	Br	w	Gaz. Ital. IV, 362.
—	$C_6H^{10}Br(AzO)^2$	prisanes	82,6	w	AzO ²	Br	w	w	w	Gaz. Ital., IV, 363.
—	$C_6H^{11}Br(AzO)^2$	lamelles	104,5	w	AzO ²	w	Br	w	w	Gaz. Ital., IV, 367.
—	$C_6H^{12}Br(AzO)^2$	lamelles	85,4	w	AzO ²	Br	w	w	Br	Gaz. Ital., IV, 398.
—	$C_6H^{13}Br(AzO)^2$	aiguilles	117,4	w	AzO ²	Br	AzO ²	Br	w	Ber., VIII, 1182; IX, 621.
—	$C_6H^{14}Br(AzO)^2$	aiguilles	139	w	AzO ²	AzO ²	Br	w	Br	Ber., IX, 621.
—	$C_6H^{15}Br(AzO)^2$	aiguilles huile	99	w	AzO ²	w	Br	AzO ²	w	An. Chem., CXXXVII, 226.
—	$C_6H^{16}Br(AzO)^2$	aiguilles	93,5	w	AzO ²	Br	w	Br	w	Gaz. Ital., IV, 412.
—	$C_6H^{17}Br(AzO)^2$	aiguilles	119,5	w	AzO ²	Br	w	Br	w	An. Chem., CXXXVII, 226.
—	$C_6H^{18}Br(AzO)^2$	prismes	>187	sub.187	AzO ²	Br	Br	w	w	Gaz. Ital., IV, 420.
—	$C_6H^{19}Br(AzO)^2$	crystall.	112	w	AzO ²	w	Br	Br	w	Ber., VIII, 422; Ber., VIII, 4172.
—	$C_6H^{20}Br(AzO)^2$	aiguilles	125	177 vid. AzO ²	Br	w	Br	w	Br	Ber., VIII, 422; Ber., VIII, 4172.

	FORMULE.	ÉTAT physique.	POINT de fusion.	POINT d'ébullition.	POSITION DU RADICAL SUBSTITUÉ.					
					1	2	3	4	5	6
Benzine tribromonitré ^a	C ⁶ HBr ³ (AzO ²) ²	lamelles tables	135,5 162,4	n	AzO ² Br	AzO ²	Br	Br	Br	n
		aiguilles	187	n	AzO ² Br	AzO ²	Br	Br	Br	Br
		prismes	96	n	AzO ² Br	n	Br	Br	Br	Br
tétrabromonitré ^b	C ⁶ HBr ⁴ (AzO ²)	prismes	60	n	AzO ²	AzO ²	Br	Br	Br	Br
tétrabromobinitré ^c	C ⁶ Br ⁴ (AzO ²) ²	prismes	227	n	AzO ²	I	Br	Br	Br	Br
iodonitrite ortho ^d	O ⁶ H ¹ (AzO ²)	aiguilles	49,4	n	AzO ²	n	n	n	n	n
— mésa,		lamelles	33	280	AzO ²	n	1	n	n	n
— para,		aiguilles	171,5		AzO ²	n	1	n	n	n
bifluorofré ^e	C ⁶ HFP ² (AzO ²)	lames	168,4	n	AzO ²	1	n	n	n	n
iodobinitré ^f	C ⁶ H ¹ I(AzO ²) ²	lamelles	88,5	n	AzO ²	n	AzO ²	I	n	n
		lamelles	113,7	n	AzO ²	1	AzO ²	n	n	n
		aiguilles	46,8	n	AzO ²	Cl	n	Br	n	n
		aiguilles	49,5	n	AzO ²	Br	Cl	n	n	n
		lamelles	82,5	n	AzO ²	Br	Cl	n	n	n
		cristaux	68,6	n	AzO ²	Cl	n	Br	n	n
		prismes	63,4	n	AzO ²	I	Cl	n	n	n
		prismes	>63,4	n	AzO ²	Cl	n	I	n	n
		aiguilles	63,3	n	AzO ²	I	n	n	n	n
		prismes	406	n	AzO ²	Br	I	n	n	n
		crystall.	83,5	n	AzO ²	I	Br	n	n	n
		aiguilles	126,8	n	AzO ²	Br	n	n	I	Gaz.
		crystall.	90,4	n	AzO ²	I	n	n	Br	n
chloroiodonitré ^g	C ⁶ H ¹ ClBr(AzO ²)	prismes								Gaz.
		aiguilles								Gaz.
		prismes								Gaz.
		crystall.								Gaz.
		aiguilles								Gaz.
		crystall.								Gaz.

^a Ann. Ch., CXXXVII, 296; Gaz., IV, 415.^b Rep., VIII, 4172.^c Ann. Chem., CXXXVIII, 228; Ber., VII, 1563.^d VIII, 1427.^e Ber., VIII, 1427.^f Gaz., *ibid.*, IV, 321.^g Rep. chim. pure, IV, 144.^h Gaz., *ibid.*, IV, 321.ⁱ Gaz., *ibid.*, IV, 385.^j Gaz., *ibid.*, IV, 322.^k Gaz., *ibid.*, IV, 324.^l Gaz., *ibid.*, IV, 379.^m Gaz., *ibid.*, IV, 378.ⁿ Gaz., *ibid.*, IV, 381.^o Gaz., *ibid.*, IV, 377.^p Gaz., *ibid.*, IV, 382.^q Gaz., *ibid.*, IV, 382.^r Gaz., *ibid.*, IV, 381.^s Gaz., *ibid.*, IV, 384.^t Gaz., *ibid.*, IV, 383.^u Gaz., *ibid.*, IV, 384.^v Gaz., *ibid.*, IV, 383.

ANILINE

L'aniline $C_6H_5.NH_2$ ou $C_6H_5AzH_2$, est l'amidobenzine. Elle a été isolée pour la première fois par Unverdorben en 1826 par distillation de l'indigo. Runge, de son côté, isolait son kyanol du goudron de houille comme Anderson de l'huile animale de Dippel une base azotée. Ce fut Fritsche qui lui donna son nom, tiré de la dénomination botanique de l'indigo (*indigofera anil*). Zinin prépara le premier l'aniline par réduction de la nitrobenzine au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque. Hofmann établit l'identité de tous les produits impurs obtenus précédemment avec l'aniline et avec le semibenzidam de Zinin.

Elle constitue un liquide incolore jaunissant assez vite à l'air; son odeur est acre et pénible. Elle a pour densité, d'après Kopp :

à 0°	1,0379
15°	1,0267
20°	1,0270
à 182°,5 sous une pression de	738 ^{mm}
183°,75 — — — — —	760 ^{mm}

Elle reste liquide à — 20° et solidifiée fond à — 8°; elle bout

à 182°,5 sous une pression de	738 ^{mm}
183°,75 — — — — —	760 ^{mm}

quand le thermomètre est entièrement dans la vapeur.

Elle se dissout dans environ 32 p. d'eau.

L'aniline dissout aussi de l'eau.

100 p. de solution d'aniline dans l'eau contiennent :

à 16°	3,11 p. 100 d'aniline.
56°	3,58 —
82°	3,48 —

100 p. de la solution d'eau dans l'aniline contiennent :

à 8°	4,58 p. 100 d'eau.
39°	5,43 —
68°	6,04 —

La solution de chlorhydrate d'aniline a la propriété de dissoudre de l'aniline (Lidow, *Berichte*, XVI, 2297). Deux molécules d'aniline se dissolvent dans une seule molécule d'acide chlorhydrique.

Une solution de 125^{gr} de savon dans un litre d'eau dissout 125^{gr} d'aniline.

Elle est soluble à peu près en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, les alcools méthylique et amylique, l'acétone, l'aldéhyde, le sulfure de carbone, les carbures benzéniques, les huiles essentielles, les huiles grasses. L'éther, l'alcool amylique et la benzine l'enlèvent à sa solution aqueuse. Elle dissout à chaud le soufre, le phosphore, le camphre, la colophane, l'indigo. Elle coagule l'albumine.

Elle brûle avec une flamme blanche fuligineuse.

Elle se combine aux acides en formant des sels cristallisés généralement solubles dans l'eau (le tartrate est peu soluble à froid.)

Elle déplace de leurs sels les oxydes ferreux et ferrique, l'oxyde de zinc, l'alu-

mine, mais non les oxydes de manganèse, cobalt, nickel, chrome, plomb, argent. Elle précipite les solutions des chlorures de mercure, platine, palladium et or en formant des sels doubles.

L'aniline peut remplacer les deux atomes d'hydrogène du groupe AzH_2^{\pm} par des résidus acides, en donnant des amides ou anilides, par des résidus alcooliques, en donnant des amides basiques secondaires ou tertiaires, enfin par des résidus aromatiques ; ces derniers dérivés sont des bases dont l'affinité pour les acides diminue d'autant plus que ces radicaux sont plus nombreux.

Action des haloïdes. — Le chlore donne directement la trichloraniline ; mais si on dilue le chlore dans de l'air et l'aniline dans de la benzine, on parvient à avoir la monochloraniline en refroidissant un peu le liquide.

Le brome donne de la tribromaniline ; en diluant le brome en vapeurs et l'aniline, on peut avoir des dérivés mono et bibromés. L'eau de brome donne dans les solutions d'aniline un précipité couleur de chair, encore appréciable dans une solution au 70.000^e, et formé de tribromaniline.

L'iode donne l'iodhydrate de monoiodaniline et une résine brune, avec de l'iodhydrate d'aniline.

La solution de chlorure d'iode produit dans les sels d'aniline un précipité rouge, mélangé de deux corps non étudiés.

Le cyanogène donne un corps particulier, la cyananiline $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}^{\pm}$ et une substance cristalline rouge.

Le chlorure et le bromure de cyanogène transforment l'aniline, suivant les conditions de l'expérience, en mélanine et en cyananilide $\text{C}^6\text{H}^3\text{AzHCy}$. L'iодure donne de l'iodaniline, de l'acide cyanhydrique et un corps brun non étudié.

Le chlore réagissant sur le chlorhydrate d'aniline, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne du trichlorophénol, de la trichloraniline et d'autres corps non déterminés ; en chauffant à 180-200° cette masse, il distille du trichlorophénol, de la trichloraniline, et il se forme de la violaniline.

L'acide iodhydrique réduit l'aniline en ammoniaque et benzine ou hydrure d'hexyle, suivant la température, la concentration et l'excès de l'acide.

Action des oxydants. — Le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique donnent une petite quantité de quinone, de l'ammoniaque et des produits d'oxydation plus avancés.

Le permanganate de potasse en solution très étendue donne de l'azobenzide ; en continuant, on a de la quinone et de l'acide oxalique.

Le ferricyanure de potassium et l'acide chlorhydrique transforment l'aniline en une matière violette, la lydine (Guyot, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 829.)

L'acide chromique sec enflamme l'aniline. En solution aqueuse, il donne un précipité vert, bleu ou noir (émeraldine ou noir d'aniline).

Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique déterminent la production d'une coloration bleue ; il se forme de la mauvéine ; cette réaction ne s'accomplit que dans certaines conditions de concentration, de température et de proportions des corps réagissants. Pour constater par ce moyen la présence de l'aniline, on met une petite quantité du liquide ou de la base dans un verre de montre ou une soucoupe de porcelaine, on ajoute une goutte d'acide sulfurique ; on mélange ; puis, à l'aide d'une baguette ou d'un tube effilé, on laisse tomber une

goutte de bichromate; il se produit aussitôt une magnifique couleur bleue vio-lacée qui persiste quelques instants.

Avec l'acide chlorique, l'aniline fournit du chloranile $C^6Cl^3O^2$ et un violet non étudié. Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse agit de même.

L'hypobromite de soude donne d'abord du vert, puis du noir.

Si, dans une solution filtrée d'hypochlorite de chaux, placée dans un verre de montre ou une soucoupe de porcelaine, on verse goutte à goutte une solution aqueuse d'aniline aussi neutre que possible, il se forme une coloration bleue caractéristique, mais qui passe bientôt au rouge, tandis que la liqueur se recouvre d'une pellicule irisée. Si la liqueur est acide, le rouge apparaît de suite. Cette réaction est moins nette en liqueur alcoolique ou étherée.

Les sels ammoniacaux empêchent la réaction de se produire.

L'acide iodique donne, suivant la concentration, des couleurs violettes, bleues, rouges ou vertes (Lauth).

L'acide nitrique faible dissout l'aniline; concentré, il donne une coloration jaune ou brune; par la moindre chaleur, le mélange s'échauffe violemment, dégage des vapeurs rouges, et il se forme de l'acide picrique.

Le sesquichlorure de carbone C^2Cl^6 donne de la violaniline.

Le perchlorure de carbone CCl^4 donne de la rosaniline et de la triphénylguanidine (Hofmann.)

Les perchlorures de silicium $SiCl^4$ et d'antimoine $SbCl^5$ donnent de la violaniline et du bleu de triphénylénediamine.

Les nitrates de mercure et l'acide arsénique agissent de même.

Le perchlorure d'étain $SnCl^4$ donne de la rosaniline.

Métaux. — L'aniline dissout le potassium, en donnant une bouillie violette, d'où l'on peut extraire : de l'aniline inattaquée, de l'azobenzol, du phénylamidoazobenzol.

Corps inorganiques. — Le sulfure de carbone, avec l'aniline en solution alcoolique, dégage de l'hydrogène sulfuré et laisse déposer des cristaux de diphenylsulfo-urée



Le soufre se dissout dans l'aniline bouillante avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de divers produits sulfurés, entre lesquels on peut citer la thianiline



Le chlorure de soufre S^2Cl^2 agit énergiquement en donnant, entre autres produits, la triphénylguanidine, l'essence de moutarde phénylique et du soufre.

L'oxychlorure de carbone $COCl^2$ donne du chlorhydrate d'aniline et de la diphenylurée



Les chlorures de phosphore agissent très violemment en donnant des composés phosphorés.

Corps organiques. — Les chlorures, bromures et iodures alcooliques agissent sur l'aniline comme sur une autre amine en donnant des dérivés de substitution dans le groupe Az^H².

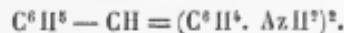
Cependant, s'il est aisé par cette voie d'obtenir la diméthylaniline tandis que la mono est difficile à faire, avec l'iode d'éthyle on a facilement la monoéthylaniline, tandis que la di s'obtient difficilement.

Le bromure d'éthylène donne, suivant les proportions, l'éthylènediphényl-diamine ou des bases plus complexes.

Le chlorure d'éthylidène donne la diéthylidènediphényldiamine.

L'aldéhyde donne l'éthylidènediphényldiamine (C⁶H⁴) (C⁶H⁵)² H². Az².

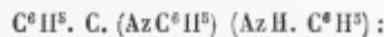
Les autres aldéhydes réagissent de même. L'aldéhyde benzoïque, par exemple, donne la benzildène-aniline C⁶H⁵. CII = (Az H. C⁶H⁵)². En présence des agents de condensation, la liaison se fait par le carbone et donne des dérivés du triphénylméthane, par exemple le diamidotriphénylméthane



Le furfurol se combine directement à 2 molécules d'aniline, en formant la furfuranilide C¹⁰H¹⁰Az²O², matière rouge, amorphe, dont les sels sont cristallisés.

Les chlorures acides et un grand nombre d'acides organiques réagissent sur l'aniline en donnant des amides phénylées ou anilides.

Le trichlorure de benzyle donne la benzényldiphénylamidine fusible à 144°



mais avec les agents de condensation la liaison se fait par le carbone et engendre des dérivés du diamidotriphénylcarbinol.

SELS D'ANILINE. — Les sels d'aniline sont presque tous cristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool. Les alcalis les décomposent en mettant l'aniline en liberté. L'ammoniaque déplace l'aniline à froid; à chaud la réaction inverse a lieu.

Acétate. — Incristallisable, volatil avec la vapeur d'eau.

Arséniate. — Renferme 2 molécules d'aniline, est soluble dans l'aniline, l'eau et l'alcool; fond vers 140° et perd de l'aniline vers 160° en donnant un sel acide C⁶H⁷Az. H³AsO³ qui, chauffé, donne de la violaniline.

Chlorhydrate C⁶H⁷Az. HCl. — Aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool, à peine soluble dans la benzine; un peu délicquescent, noircit lentement à l'air. Il bout à 244° en se dissociant et se reconstitue intégralement par le refroidissement. On le prépare facilement en dissolvant l'aniline dans la benzine et saturant par le gaz chlorhydrique (V. p. 120).

Chromate. — L'aniline se combine à l'acide chromique en donnant un bichromate, qui est peu soluble, détonant par la chaleur ou par le choc, et altérable à l'air ou par la chaleur : le chromate neutre n'existe pas.

Chlorate. — Sel bien cristallisé, très soluble, facilement décomposé.

Chloraurate. — Aiguilles jaunes peu stables.

Chloroplatinate. — Sel bien cristallisé.

Citrate. — Fines aiguilles, fusibles au-dessous de 100°, très solubles dans l'eau et l'alcool.

Ferrocyanure. — On l'obtient en dissolvant de l'aniline dans une solution à 23° B. d'acide ferrocyanhydrique chauffée à 40-50° au plus : il cristallise en lamelles blanches altérables à l'air ou par la chaleur.

Ferricyanure. — Il se prépare par le même procédé et cristallise en lamelles violettes très solubles et au moins aussi altérables.

Fluosilicate. — Obtenu par l'acide fluosilicique et l'aniline, il est soluble.

Nitrate C⁶H⁷Az, HAzO³. — Cristallisé ; sa décomposition pyrogénée donne, entre autres produits, de la nitraniline. Il se dissout dans l'aniline chaude et cristallise par le refroidissement ; cette solution, à l'ébullition, donne de la vio-laniline.

Oxalate [C⁶H⁷Az]² C³H²O⁴. — Lorsqu'on sature par de l'aniline une solution alcoolique d'acide oxalique, il se produit une bouillie de cristaux qu'on lave et qu'on exprime. Ce sel est assez soluble dans l'eau et l'alcool chauds, très peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse s'acidifie et laisse déposer une poudre brune. Chauffé, il perd de l'aniline, et le bioxalate formé se décompose en donnant de l'oxanilide, de la formanilide, de la diphénylamine, de l'aniline, de la diphénylurée, de l'acide cyanhydrique et de l'oxyde de carbone.

Picrate. — Soluble dans l'alcool bouillant, cristallise par le refroidissement.

Succinate. — Belles aiguilles légèrement colorées en rose, solubles dans l'eau et l'alcool.

Sulfate (C⁶H⁷Az)² H²SO⁴. — Sel très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'éther. Il cristallise en paillettes incolores d'un éclat argenté, qui rougissent peu à peu à l'air, surtout quand elles sont humides. Ce sel supporte sans s'altérer une température de 100°; plus haut, il dégage de l'aniline et de l'eau, tandis qu'il reste de l'acide sulfanilique. Il est insoluble dans un excès d'acide sulfurique, lequel dissout, au contraire, les sulfates des dérivés substitués dans le groupe amidé, tels que la diméthylaniline.

Le sulfate d'aniline ne donne pas de sels doubles avec le sulfate d'alumine.

Le bisulfate d'aniline est facilement décomposable.

Sulfite. — Sel cristallisé qui perd facilement l'acide sulfureux.

Tartrate. — Aiguilles solubles dans l'eau bouillante.

Recherche de l'aniline. — L'aniline et ses sels colorent le bois de sapin en jaune.

On dissout le sel d'aniline sec ou l'aniline dans l'acide sulfurique à 83 p. 100 ou 63° Baumé dans un soucoupe en porcelaine, puis on ajoute un petit cristal de bichromate de potasse ou une goutte d'une solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique ; l'aniline donne une coloration bleue qui disparaît instantanément par addition d'eau ; la *paratoluidine* donne une coloration jaune ; l'*orthotoluidine* donne une coloration bleue passant au rouge par addition d'eau.

Les hypochlorites donnent dans les sels d'aniline une coloration bleue qui passe au rouge ; on peut enlever le produit rouge par l'éther, et la solution aqueuse redevient bleue. Le phénol et l'ammoniaque donnent la même réaction.

Essai de l'aniline. — La densité à 15° doit être comprise entre 1,025 et 1,028 ; elle doit bouillir entièrement à 182-184°.

L'aniline est chauffée avec un peu d'acide arsénique vers 150°, et la masse ne doit abandonner à l'eau bouillante aucune couleur rouge.

L'aniline peut se peser à l'état d'oxalate insoluble dans l'éther, mais à la condition de ne pas contenir de paratoluidine. On peut la titrer avec les liqueurs normales acides, en se servant comme indicateur du rouge Congo, qui devient bleu par l'excès d'acide.

Préparation de l'aniline.—L'aniline pure du commerce est suffisamment pure pour les usages du laboratoire ; elle ne renferme au plus que 1 p. 100 de toluidine et 2 à 3 p. 100 d'eau. On purifie les anilines impures en les distillant avec 20 p. 100 d'acide sulfurique étendu ; puis le produit distillé est redistillé avec 10 p. 100 d'acide ; enfin on fractionne le produit et on le transforme en sulfate que l'on triture avec de petites quantités d'éthér. Le sulfate d'aniline est peu soluble, tandis que celui de toluidine, plus soluble, est enlevé. On distille le résidu avec une lessive alcaline, on sèche la base et on la rectifie.

On peut aussi la préparer par l'Indigo en la faisant bouillir avec la potasse concentrée, et remplaçant l'eau qui s'évapore avant la disparition totale de l'indigo. On ajoute un peu de peroxyde de manganèse à la liqueur bouillante jusqu'à ce qu'elle ne dépose plus d'indigo bleu au contact de l'air. On étend d'eau, on acidule par l'acide sulfurique, on filtre ; on neutralise par la potasse la liqueur filtrée et on évapore à sec, puis on reprend le résidu par l'alcool. On distille l'alcool, on dissout le résidu dans l'eau et on précipite par l'acide acétique l'acide anthranilique qu'on décolore au noir et qu'on fait cristalliser. On le mélange avec du verre grossièrement pilé et on distille ; on recueille l'aniline à peu près pure qui passe.

D'après M. Rosenstiehl, toutes ces anilines renfermeraient encore des traces de toluidine.

NITRANILINES

Parmi les trois nitranilines possibles, deux seulement, la para et la méta peuvent présenter jusqu'ici un intérêt industriel. Leur formule est



La métanitraniline se prépare en dissolvant la binitrobenzine, fusible à 86°, dans de l'alcool ammoniacal, et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il ne se dépose presque plus de soufre. On sature par l'acide chlorhydrique, on concentre légèrement, on filtre et on précipite par la potasse. On reprend le précipité par l'eau bouillante qui laisse cristalliser la métanitraniline, fusible à 114° et bouillant à 285°, soluble dans 600 parties d'eau à 18°. Elle colore en jaune le bois de sapin, mais ne donne pas de coloration avec le chlorure de chaux. Elle engendre des sels. Elle est très soluble dans la benzine.

Lewenstein, de Manchester, a breveté, en Allemagne, sous le n° 30889, en date du 28 février 1884, la nitration de l'aniline par l'action de l'acide sulfurique sur le nitrate d'aniline ; en refroidissant, on a la métanitraniline. Avec l'ortho-toluidine, on a un dérivé fusible à 106° ; avec la para, un isomère fondant à 77°.

La métanitroacétanilide fond à 141°.

La *paranitraniline* se prépare en distillant avec de la soude le nitroacétanilide (V. p. 423) et faisant cristalliser la base qui distille. Nöltting et Collin préfèrent décomposer ce produit par l'acide sulfurique faible ou chlorhydrique concentré. Elle fond à 147° en se sublimant; elle se dissout dans 4.250 p. d'eau à 48° et dans 45 p. d'eau bouillante; elle est soluble dans l'éther, l'alcool et l'acide nitrique (sans s'altérer). Elle est peu soluble dans la benzine. Les iodures d'éthyle et de méthyle sont sans action sur elle. Son chlorhydrate est décomposé par l'eau.

L'*orthonitraniline* se forme en petite proportion en même temps que la précédente. Elle fond à 71,5°, et son dérivé acétylique à 78°.

Les tableaux suivants raisonnent les propriétés et la constitution des principaux dérivés substitués de l'aniline.

Dérivés de l'aniline.

	FORMULE.	STAT physique.	POINT de fusion.	POSITION DU RADICAL SUBSTITUÉ.					
				POINT d'ébulli- tion	1	2	3	4	5
Aniline	C ⁶ H ⁵ Az	liquide	—	8	184,5	AzH ³			
Aniline chlorée ortho, γ	C ⁶ H ⁴ ClAz	liquide	n	207	AzH ³	Cl			
— méta, α		liquide	n	230	AzH ²	n	Cl		
— para, β		{octadres}	69	230	AzH ²	n	Cl		
— chlorée, α		n	63	245	AzH ²	Cl	n	Cl	
— β		n	50	245	AzH ²	Cl	n	Cl	
— γ		n	50,5	252	AzH ²	Cl	Cl	n	
— chlorée		n	71,5	272	AzH ²	Cl	Cl	n	
trichlorée, α	C ⁶ H ³ Cl ³ Az	aiguilles	23	272	AzH ²	Cl	Cl	n	
— β		n	39	292	AzH ²	Cl	Cl	n	
— chlorée		n	39	292	AzH ²	Cl	Cl	n	
tétrachlorée		aiguilles	77,5	262	AzH ²	Cl	n	Cl	
bromée ortho		aiguilles	96,5	270	AzH ²	Cl	n	Cl	
— méta		n	67,5	292	AzH ²	Cl	Cl	n	
— para		n	88	292	AzH ²	Cl	Cl	n	
tribromée, α		n	118	292	AzH ²	Cl	Cl	n	
— β		n	90	320	AzH ²	Cl	Cl	n	
— γ		n	31,5	320	AzH ²	Br	n	Cl	
— chlorométa, β		n	48	251	AzH ²	n	Br	n	
— bromométa, β		n	66,5	déso.	AzH ²	n	Br	n	
— iodométa, β		n	51	320	AzH ²	n	Br	n	
— iodométa, α		n	79,4	320	AzH ²	Br	n	Br	
— iodométa, γ		n	56,5	320	AzH ²	Br	n	Br	
— iodométa, β		n	80,4	320	AzH ²	Br	n	Br	
tribromée, α		n	419,6	320	AzH ²	Br	n	Br	
— β		n	>430	320	AzH ²	Br	Br	n	
tétrabromée	C ⁶ H ³ Br ⁴ Az	n	445,3	320	AzH ²	Br	Br	n	
pentabromée	C ⁶ Br ⁵ AzH ²	n	>222	320	AzH ²	Br	Br	Br	
iodée méta		n	23	320	AzH ²	Br	Br	Br	
— para		n	60	320	AzH ²	Br	Br	Br	
— iodée		n	90	320	AzH ²	Br	Br	Br	
tritiodée		n	485,5	320	AzH ²	Br	Br	Br	
nitrile ortho	C ⁶ H ⁵ Az ³ O ²	n	73,5	320	AzH ²	AsO ²			
— méta		n	444	320	AzH ²	AsO ²			

*Ber., VIII, 455.**Ber., VIII, 4800.**Ber., VIII, 715.**Cat., ital., IV, 328 et 370.*

FORMULES.	ETAT physique.	POINT de fusion.	POSITION DU RADICAL SUBSTITUE.					
			1	2	3	4	5	6
C ₆ H ₅ Az ² O ²	30	147	Az H ²	n	30	Az O ²		
C ₆ H ₅ Az ² O ⁴	30	137,8	Az H ²	Az O ²	n	n	Az O ²	
— a. —	30	183	Az H ²	Az O ²	30	Az O ²	30	n
trinitro.	30	188	Az H ²	Az O ²	30	Az O ²	30	Az O ²
nitrobenzene.	30	141,4	Az H ²	Az O ²	n	Br		
— nitrochloré.	30	151,4	Az H ²	Az O ²	30	Br		
— nitrochloré.	30	104,5	Az H ²	Az O ²	n	Az O ²		
— nitrochloré.	30	116,4	Az H ²	Az O ²	30	Cl	30	
— nitrochloré.	30	123,2	Az H ²	Az O ²	30	Cl	30	Az O ²
— nitrochloré.	30	n	Az H ²	Cl	30	Cl	30	Az O ²
— nitrochloré.	30	n	Az H ²	Cl	30	Br		
— nitrochloré.	30	137	Az H ²	Cl	n	Az O ²		
— nitrochloré.	30	142	Az H ²	Cl	1	n		
— nitrochloré.	30	105,5	Az H ²	Cl	n	Az O ²		
— nitrochloré.	30	127,3	Az H ²	Az O ²	n	Br	30	
— nitrochloré.	30	106,4	Az H ²	Az O ²	n	Cl	n	Br
— nitrochloré.	30	202,5	Az H ²	Br	n	Az O ²	30	Br
— aiguilles	453	73	Az H ²	Cl	n	Az O ²		
— jaunes	30	95	Az H ²	Cl	Cl	Cl		
— jaunes	30	488	Az H ²	Cl	n	Az O ²	30	Cl
— jaunes	30	462	Az H ²	Cl	n	Az O ²	30	Az O ²
— aiguilles	30	100	Az H ²	Cl	n	Az O ²	30	Az O ²
— aiguilles	30	175	Az H ²	n	Cl	Cl	30	Az O ²
— jaunes	30	162	Az H ²	Cl	Cl	Az O ²	30	Az O ²
— aiguilles	30	170	Az H ²	Cl	n	Az O ²	30	Az O ²
— aiguilles	30	67	Az H ²	Cl	n	Az O ²	30	Az O ²
— aiguilles	30	79	Az H ²	Cl	n	Az O ²	30	Az O ²
— jaunes	30	144,7	Az H ²	Az O ²	n	Cl	30	Az O ²
— tribromonitré. . . .	30	102,5	Az H ²	Br	Az O ²	Br	n	Br
— tribromonitré. . . .	30	161,4	Az H ²	Br	Br	Br	30	Az O ²
— tribromonitré. . . .	30	124	Az H ²	Az O ²	Cl	Cl	30	Cl
— tribromonitré. . . .	30	155,3	Az H ²	Br	Az O ²	Br	n	Az O ²
— tribromonitré. . . .	30	243	Az H ²	Br	Az O ²	Br	n	Az O ²

Fabrication de l'aniline.

L'aniline se fabrique en réduisant la nitrobenzine par le fer et l'acide acétique, procédé publié en 1839 par M. Béchamp; nous indiquerons le procédé primitif de l'inventeur, tel qu'il s'est pratiqué au début de l'industrie, et nous exposerons ensuite les perfectionnements qui l'ont amené au mode opératoire suivi aujourd'hui.

MM. Rénard frères et Franc, à Lyon, fabriquaient l'aniline en deux opérations distinctes : la réduction et la distillation.

1^o Réduction. — On introduisait :

Limaille de fer	200 ^{kg}
Puis, acide acétique à 40 p. 100	100
Enfin, nitrobenzine, en quatre fois, 25 ^{kg} chaque fois	100

dans des cornues en fonte de 1^m de haut, 1^m,50 de large et 4^{cm} d'épaisseur, composés de 2 parties, le dôme et le corps, qui porte une gorge dans laquelle s'engage le bord inférieur du dôme. Le joint se complète avec du ciment. Ces cornues, montées sur un four en briques, étaient munies d'agitateurs à palettes mues à la main. Le bec du dôme s'engage dans un serpentin de fort diamètre, refroidi.

La réaction, à peine commencée, devient très vive et l'on est obligé de refroidir le dôme de la cornue au moyen de linge mouillé. Quand l'effervescence est calmée, on remet dans la cornue le liquide qui a pu distiller et on fait marcher l'agitateur pour bien remuer la masse; enfin on chauffe légèrement une heure ou deux; on laisse refroidir. Après deux heures, on retire le mélange pâteux et on l'introduit dans des tonneaux munis de couvercles. Au bout de quatre à cinq jours, on ajoute 10 à 12 p. 100 de chaux éteinte; on brasse bien. On a ainsi une masse composée de chaux, d'acétate ferreux, d'aniline et d'acétate d'aniline avec des impuretés provenant de réactifs secondaires.

2^o Distillation.—Cette masse, ainsi composée, est introduite dans des cornues en fonte d'un capacité de 100 litres encastrées dans des massifs de maçonnerie, et chauffées à feu nu chacune par un foyer indépendant. Ces cornues sont faites en deux pièces dont les surfaces de contact sont rodées; les joints se font à la farine de graine de lin; enfin elles sont munies d'agitateurs mis à la main et communiquant avec des serpentins refroidis à l'eau. La distillation donne un mélange d'eau, d'acétone et d'aniline, dans lequel on dissout du sel; l'aniline se sépare et est soumise à des fractionnements répétés dans des cornues analogues.

Le procédé actuel de fabrication a réalisé les perfectionnements suivants :

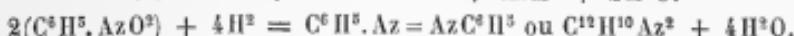
1^o On opère sur des quantités au moins cinq fois plus grandes, ce qui diminue les frais généraux et les pertes;

2^o On fait les deux opérations dans le même appareil;

3^o On emploie moins de fer et surtout d'acide acétique;

4^o On agite tout le temps, et on n'introduit le fer que peu à peu, de sorte que l'action est bien plus régulière. Quand la réaction est trop vive, elle va jusqu'à décomposer l'aniline en benzine et ammoniaque; si elle est trop lente, on s'ar-

rête à la production d'azobenzide : les deux équations suivantes expliquent ces formations :



On est arrivé à restreindre autant que possible ces réactions secondaires en régularisant l'agitation.

On opère aujourd'hui dans des cornues cylindriques verticales en fonte *a a* (pl. 10, fig. 44), de 1^m de diamètre et 2^m de haut, en deux pièces fermées hermétiquement au moyen d'un couvercle en fonte, qui est percé d'un trou *g* pour l'introduction des matières solides et le nettoyage de l'appareil et porte une tubulure *i*, communiquant d'une part avec un cohobateur et de l'autre avec un serpentin refroidi; des robinets permettent de diriger les vapeurs dans l'un ou l'autre système. Enfin à la partie supérieure et inférieure de l'appareil est un trou d'homme, fermé par une vis de pression, destiné à la vidange et au nettoyage de l'appareil. Les matières liquides sont contenues dans le réservoir *h* et pénètrent dans l'appareil par le siphon *g'*, faisant en même temps fonction de soupape.

Un engrenage *m n*, mû par les poulies *l*, fait marcher l'arbre *c* de l'agitateur *b*, lequel est creux et reçoit de la vapeur du tube *j* au moyen d'un joint serré par la vis *k*; l'agitateur est creux et distribue de la vapeur par les orifices. Tout le système est posé sur une couche de 15^{cm} de ciment.

Chaque opération emploie :

Nitrobenzine	500 ^{kg}
Acide acétique à 50 p. 100 (8° B.)	50
Eau	250
Fonte pulvérisée ou limaille de fer.	700

On peut aussi employer :

Nitrobenzine	500 ^{kg}
Acide acétique	10
Acide chlorhydrique	50
Eau	300
Fonte, par 50 ^{kg} à la fois.	700

On introduit les acides et l'eau puis la nitrobenzine; enfin la première charge de 50^{kg} de fonte, et on met l'agitateur en mouvement, puis on ferme le robinet du serpentin en ouvrant celui du cohobateur. La réaction devient très vive, des vapeurs se dégagent, se condensent dans le cohobateur et retombent dans la cornue. Au bout d'une demi-heure, dès que la première effervescence est calmée, on introduit une nouvelle charge de fer, et toutes les demi-heures on recommence. Quand on suppose que la réduction est finie, on préleve une prise d'essai sur les liquides qui s'écoulent du cohobateur au moyen d'un robinet disposé à sa partie inférieure, et on examine si toute l'huile se dissout dans l'acide chlorhydrique. Aussitôt que tout est soluble, on ferme le robinet du cohobateur et on ouvre celui du serpentin réfrigérant; on ajoute par le trou *g* de la chaux en quantité suffisante; puis, au moyen du tube *c* de l'agitateur, on fait arriver au

fond de l'appareil un courant de vapeur d'eau surchauffée à 6 atmosphères au moins; l'aniline distille et on reçoit le produit dans de grandes cuves. On ajoute un peu de sel marin pour augmenter la densité de l'eau; l'aniline vient alors surnager et peut être décantée; il est nécessaire de la rectifier. Les eaux peuvent servir à l'alimentation de la chaudière; il faut 8 à 12^{litres} d'eau par kilogramme d'aniline.

L'opération totale doit durer de 10 à 12 heures, avec les quantités indiquées.

On a notablement perfectionné le procédé, en diminuant les frais de la distillation avec la vapeur d'eau, par l'emploi de cornues semblables à celles que nous avons indiquées, portant en outre une série de robinets superposés. La réduction étant terminée, on sature l'acétate d'aniline par la chaux ou la soude, on agite et on laisse reposer; l'aniline vient surnager et est soutirée par les robinets; ce qui peut rester dans la masse est entraîné par un courant de vapeur d'eau à 4 atmosphères. Le tout est réuni et rectifié.

Le résidu de la fabrication dans les cornues de réduction est un mélange de fer, d'oxyde de fer et de chaux; on le lave sur une table à minérais ou dans une turbine, de manière à retrouver le fer inattaqué qui rentre dans la fabrication. Souvent les fabricants dissolvent la masse brute dans l'acide sulfurique faible provenant de la nitrobenzine et en font du sulfate de fer.

Modification du procédé. — On a également essayé de retirer l'aniline de la masse pâteuse, par la distillation à feu nu, au moyen de lavages dans des turbines ou des filtres-presses, par l'agitation avec la benzine, etc.

Procédé Kremer (1863). — Il est basé sur la réduction de la nitrobenzine par la poudre de zinc en présence d'eau.

La poudre de zinc, ou tuthie, est un résidu des fabriques de zinc; ce sont les premiers produits de la distillation du zinc, qui, en arrivant dans des récipients froids, se condensent, comme la fleur de soufre, en une poudre fine, mélange de 80 à 93 p. 100 de zinc, un peu d'oxyde de zinc et quelques impuretés. Ce produit, qui avait trouvé un certain débouché dans la peinture à l'huile, a reçu des applications nombreuses dans les laboratoires et dans l'industrie chimique, comme agent réducteur.

On opère dans des cornues semblables à celles de la Pl. 10, fig. 44, que nous venons de décrire. On introduit de 2 à 2 1/2 p. de tuthie, suivant sa richesse, puis 5 p. d'eau, enfin 1 p. de nitrobenzine, et on chauffe doucement, on ferme le robinet du serpentin en ouvrant celui du cohobateur.

L'effervescence, qui se produit d'abord, se calme bientôt; on élève la température jusqu'à l'ébullition, que l'on continue jusqu'à ce qu'une partie du liquide se dissolve intégralement dans l'acide chlorhydrique; on distille alors l'aniline formée; le rendement moyen est de 60 à 65 p. 100, soit 80 à 90 p. 100 du rendement théorique qui est de 75 p. 100. Il reste dans la cornue de l'oxyde de zinc.

Procédé Coblenz. — Ce procédé, qui a été publié en 1867, n'a jamais été rendu industriel; il repose sur l'action réductrice de la fonte cuivrée faisant fonction de couple voltaïque. MM. Coblenz frères proposent de plonger de la tournure de fonte, grossièrement pulvérisée, dans une solution de sulfate de cuivre, en ayant soin de ne pas dissoudre complètement tout le fer de chaque grain. Si on mêle cette fonte cuivrée avec quantité égale de la même tournure primitive et

de l'eau, puis qu'on ajoute de la nitrobenzine, celle-ci est réduite en aniline, qu'il ne reste plus qu'à rectifier.

Rectification de l'aniline. — L'aniline doit être rectifiée avant d'être livrée au commerce. Cette opération s'effectue dans de simples cornues de 400 à 500^{kg}, chauffées à feu nu ou sur voûte; mais si l'on veut avoir de l'aniline pure, il est indispensable de la soumettre à un fractionnement.

L'appareil employé dans ce but est représenté Pl. 10, fig. 45; il se compose d'une grande cornue de 4^{me} environ de capacité, en fonte *g*, portant à la tubulure *l* un robinet de vidange, réuni par des boulons et un joint au mastie de fer; cette cornue est montée sur voûte et chauffée à feu nu; elle est fermée par un couvercle qui porte un trou d'homme *h* fermé par une vis de pression, un thermomètre et deux tubulures *a* et *b*. À côté de cette cornue, dans le même massif, mais plus élevé qu'elle, est disposé un grand cylindre horizontal en fonte *i*, chauffé également sur voûte, et qui renferme un serpentin *k* dont chaque spire communique avec un tube horizontal *j*. La tubulure *a* communique avec ce serpentin, en *e*, et les vapeurs d'aniline se rectifient en traversant le parcours *ef*; ce qui se condense reflue à la chaudière par le tube *j* et la tubulure *b* avec laquelle il correspond; les parties les plus volatiles traversent le système et vont se condenser dans le serpentin *r*. Souvent on remplit ce cylindre d'aniline à rectifier de sorte que les vapeurs, qui s'élèvent alors du cylindre passent par la tubulure *d* et sont condensées dans le serpentin *r'*, et qu'on peut ainsi faire subir un premier fractionnement à l'aniline.

L'aniline pure est dite *aniline pour bleu ou pour noir*.

On a souvent proposé de réduire la nitrobenzine par l'électricité. Récemment encore, M. Edward O. Kendall, à Brooklyn, a breveté (Allemagne, n° 2207 du 24 janvier 1882), un appareil séparé en deux compartiments par une cloison poreuse: dans l'un d'eux se trouve de l'eau aiguisée d'acide sulfurique et la nitrobenzine; le pôle négatif qui plonge dans ce mélange est animé d'un mouvement de haut en bas et sort du bain pendant une partie de sa course; il est d'ailleurs muni d'un tissu conducteur de lin ou de coton qui assure le contact.

Arnu réduit la nitrobenzine par le sulfure de carbone et l'ammoniaque à 50%.

Mentionnons, en terminant, le brevet de M. Drechsel (anglais, n° 4773, 1885), qui prépare l'aniline, la diphenylamine et leurs homologues par la transformation des phénols correspondants. On chauffe 40 heures en autoclave, à 260-300°, 10 p. de phénol, 4 p. de sel ammoniac, et 3 p. d'oxyde de zinc; on épouse par l'essence de pétrole et on dissout les résidus dans le moins possible d'acide chlorhydrique dilué; on agite cette solution avec le pétrole. Celui-ci est réuni au premier et distillé; le résidu, lavé à la soude faible, constitue la diphenylamine.

La liqueur chlorhydrique est traitée par la chaux et distillée à la vapeur; on a ainsi l'aniline.

Merz et Weith font agir sur le phénol le double de son poids de chlorure de zinc ammoniacal à 300°.

La production journalière d'aniline est estimée en Allemagne à 10.000^{kg}, en France à 6.000^{kg}, en Angleterre à 3.000^{kg}.

Les queues d'aniline sont les résidus de la distillation fractionnée des anilines. Elles renferment :

- De la xylidine } provenant des homologues mal séparés du benzol;
- De la cumidine } provenant d'une réduction incomplète;
- De l'azobenzide, provenant de la distillation pyrogénée de l'acétate d'aniline
- De l'acétanilide } provenant de la distillation pyrogénée de l'acétate d'aniline
- De l'acétoluide } ou de toluidine;
- De la phénylénediamine } provenant de la réduction des binitrobenzine et bi-
- De la toluèlénediamine } nitrotoluylene, toujours formés en petite quantité;
- De la paraniline $C^{12}H^{14}Az^2$;
- De la benzidine ou diamidodiphényle;
- De la xénylamine ou amidodiphényle.

Fabrication du chlorhydrate d'aniline.

Dans des bacs en grès de 100 à 150^{lit.}, on introduit 30 p. d'aniline et 40 p. d'acide chlorhydrique; on brasse et on laisse reposer jusqu'à ce que le refroidissement soit complet et qu'il ne se dépose plus de cristaux.

L'eau mère est soutirée par un robinet.

Les cristaux restant sont égouttés dans une turbine essoreuse, puis séchés complètement dans une étuve, ou dans des cuvettes en plomb chauffées à la vapeur. Dans ce cas, les vapeurs sont condensées dans un appareil en grès, précédant la cheminée, et l'on peut retrouver une partie de l'aniline dans les produits entraînés.

L'eau séparée des cristaux est réunie à l'eau mère et le tout évaporé au bain de sable dans des chaudrons en tôle émaillée. Les cristaux qui se forment par le refroidissement sont recueillis, turbinés et séchés. Les dernières eaux mères sont saturées par la chaux et distillées à la vapeur pour en récupérer l'aniline.

Le chlorhydrate d'aniline doit être à peu près sec, blanc et neutre, cristallisé en paillettes blanches et transparentes. Il renferme en général un excès d'acide chlorhydrique et dans ce cas brunit le papier à la fuchsine. Il ne doit pas modifier la couleur de la solution de sulfate de cuivre, qui deviendrait brun verdâtre s'il renfermait de l'aniline libre.

On prépare du chlorhydrate d'aniline pur, neutre et anhydre, en précipitant par l'acide chlorhydrique gazeux l'aniline dissoute dans la benzine ou le pétrole; le sel qui se forme est essoré, pressé, séché et réduit en poudre.

ACIDE SULFANILIQUE

Acide sulfanilique. — L'acide sulfanilique $C^6H^4(Az\ H^2)S\ O^3H$ est l'acide phénylsulfureux amidé. On en connaît principalement les dérivés méta, préparé par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide métanitrosulfureux obtenu en sulfoconjuguant la nitrobenzine ou en nitrant l'acide phénylsulfureux, et le dérivé para, qui se prépare en sulfoconjuguant l'aniline.

Acide métamidophénylsulfureux. — Il cristallise en grands prismes incolores, contenant 1 molécule et demi d'eau, ou en fines aiguilles anhydres, solubles

dans 60 p. d'eau à 45°; il est presque insoluble dans l'éther et l'alcool. Ses solutions colorent le bois de sapin en jaune. Si on ajoute à sa solution aqueuse du chlorure de cuivre, qu'on fasse bouillir et que pendant l'ébullition on ajoute de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque, la liqueur se colore en rouge foncé; en enlevant le cuivre par l'hydrogène sulfuré, la liqueur se décolore, mais se recoloro à l'air; cette matière colorante est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et la benzine.

Son sel de baryte ($C^6H^6AzSO_3^2$) $^2Ba + 6Aq.$ est très soluble dans l'eau : il cristallise en prismes rosés.

Acide paramidophénylsulfureux ou sulfanilique $C^6H^7AzSO_3^+ + H^2O.$ — Il cristallise en lamelles brillantes, solubles dans 112 p. d'eau froide; il est insoluble dans l'alcool et l'éther même chauds. Il perd son eau à 410° en se colorant un peu, et se décompose au-dessus de 220°. Les alcalis ne l'attaquent qu'à la fusion en donnant de l'aniline et un sulfate.

Le brome en excès donne de l'acide sulfanilique bibromé et de la tribromaniline.

L'acide chromique colore la solution en rouge brun avec formation de quinone.

Il déplace l'acide carbonique et forme des sels cristallisables et presque tous solubles dans l'eau : il ne se combine pas aux acides.

Le sel d'ammoniaque forme de très beaux cristaux très solubles.

Le sel d'argent est peu soluble.

Le sel de baryte cristallise en prismes assez solubles à 3 1/2 H²O.

Le sel de cuivre renferme 4 H²O qu'il ne perd pas à 100°; les cristaux sont beaux.

Le sel de soude cristallise avec 2 molécules d'eau; il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant d'où il est précipité par l'éther dans lequel il est insoluble.

On le prépare en dissolvant 1 p. d'aniline dans 2 p. d'acide sulfurique fumant, et chauffant dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'il se dégage de l'acide sulfureux. On laisse refroidir, on verse le tout dans l'eau et on fait cristalliser en présence de noir animal.

On fabrique aisément l'acide sulfanilique en chauffant 1 p. d'aniline et 2 p. d'acide sulfurique, auquel on peut ajouter une petite quantité d'acide sulfurique fumant, vers 120-140°; ou d'après Schulze on chauffe 1 p. d'aniline et 3 p. d'acide sulfurique concentré à 180-190° : lorsqu'une tâte, prélevée dans la liqueur et traitée par la soude, ne montre plus de gouttes huileuses d'aniline, on coule le produit dans 5 p. d'eau et on sature par la chaux l'acide sulfurique seulement, laissant l'acide sulfanilique libre. On filtre et on concentre la solution qui cristallise par le refroidissement.

L'acide ainsi obtenu est gris. On s'assure de sa pureté par un titrage à la sonde caustique (1^{er} de sonde normalc = 0^{er},173 d'acide anhydre, et par un dosage de soufre après calcination avec du carbonate de soude et du salpêtre : on dose au préalable l'acide sulfurique par le chlorure de baryum : une partie de sulfate de baryte (déduction faite de celui qui préexistait) correspond à 0,743 d'acide sulfanilique anhydre.

On a essayé de fabriquer l'acide sulfanilique en chauffant vers 200-240° l'aniline avec du bisulfate de potasse ; mais le rendement n'est que de 8 à 10 p. 100.

AMIDES DE L'ANILINE

Acétanilide (C_6H_5) $(C_2H_5O)H$.Az. — Elle s'obtient en faisant bouillir 3 p. d'aniline avec 2 parties d'acide acétique cristallisable, au réfrigérant ascendant, pendant une heure, puis distillant jusqu'à ce que le produit commence à se solidifier dans le col de la cornue; on change alors de récipient et on recueille environ 2 parties d'acétanilide.

Un procédé plus avantageux pour préparer l'acétanilide, consiste à chauffer un mélange de 1 molécule d'aniline et 1 molécule plus 1/10 à peu près d'acide acétique cristallisable dans un ballon muni d'un tube recourbé en forme de crosse, d'une hauteur de 0^m,75-0^m,80 au-dessus du bouchon. L'eau formée dans la réaction peut seule monter aussi haut dans le tube, tandis que l'acide acétique glacial, qui bout plus haut, reflue sans cesse dans le ballon. Au bout de quelques heures, la réaction est terminée. On verse dans l'eau et on fait cristalliser l'acétanilide de l'eau bouillante, où elle est assez soluble. Les rendements sont très bons et le produit tout à fait pur.

Ce corps cristallise en grandes lamelles, ou se solidifie en masses blanches semblables à la paraffine. Il fond à 115° et distille à 293°; sa densité à 10°,5 est de 1,099. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et les huiles essentielles.

L'acide chlorhydrique donne une combinaison instable dans l'acétone.

La potasse en solution l'attaque difficilement, mais la potasse fondante en dégage l'aniline.

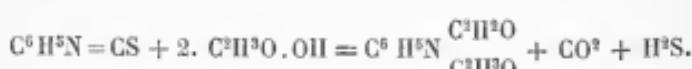
Le chlore donne un dérivé monochloré, et le brome un dérivé parabromé fondant à 163°, puis un dérivé dibromé fusible à 146°; et tribromé fusible à 232°.

L'acétanilide, chauffée avec du chlorure de zinc entre 280° et 270°, se condense en une base de la série quinoléique, la flavaniline.

L'acétanilide donne, avec le sodium, le sodiumacétanilide. Ce corps est excessivement léger. — L'iode de méthyle réagit sur lui en donnant la méthylacétanilide.

On emploie l'acétanilide en médecine sous le nom d'antifébrine.

La diacétanilide s'obtient par l'action de l'acide acétique cristallisable sur l'essence de moutarde phényle.



Elle ressemble beaucoup à l'acétanilide et fond à 111°.

L'acide nitreux transforme l'acétanilide en acétylphénylenitrosamine (C_6H_5) $(C_2H_5O)(AzO)Az$, fondant à 40° et qui, sous le nom d'hélioxanthine, aurait été vendu comme matière colorante jaune sur soie par A. Muller (*Reiman's Färberzeitung*, 1877, p. 172; *Zeitsch. chem. Grossgew.*, II, 266.)

La nitroacétanilide (AzO^2) C_6H_5 , (C_2H_5O), H .Az, se prépare en pulvérisant l'acétanilide et l'introduisant, par petites portions et en agitant, dans de l'acide nitrique fumant refroidi par de l'eau placée extérieurement. On laisse en repos quelques heures et on coule le tout dans l'eau. On peut facilement, dans un laboratoire,

nitrer en une seule opération 250 grammes d'acétanilide. La nitroacétanilide est recueillie sur un filtre, lavée et purifiée par cristallisation.

En employant de l'acide nitrique de densité 1,465 et refroidi à 0°; il se forme 15 p. 100 de dérivé orthonittré (1).

Le dérivé paranitré de l'acétanilide se prépare très commodément encore par le procédé suivant : on dissout l'acétanilide dans son poids d'acide acétique glacial, puis on verse le tout dans 4 parties d'acide sulfurique concentré. On ajoute alors à 0° la quantité théorique d'acide nitrique à 85 p. 100, dissoute dans 2 parties d'acide sulfurique. On doit laisser le mélange reposer pendant quelques heures. On verse alors dans l'eau, et l'acétanilide paranitrée se précipite. Pour 1 kilogramme d'acétanilide on doit employer de 25 à 30 litres d'eau. Une certaine quantité d'orthonitroacétanilide reste dans les eaux mères (E. Nöltling.)

Distillée avec de la soude, elle donne de la paranitraniline.

L'éthylacétanilide fond à 50° et bout à 255-257°; la propylacétanilide fond à 46-48° et bout à 262°; la butylacétanilide est liquide et bout à 266-268°.

Oxanilide ($\text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^{\ddagger}\text{H}^{\ddagger}$)² ou $\text{C}^{\ddagger}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}$. — Ce corps se prépare en distillant l'oxalate d'aniline, de 160 à 180°, et épaisant à froid par l'alcool le résidu de la distillation; il reste l'oxanilide ou diphenyloxamide, insoluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant, un peu soluble dans la benzine; elle fond à 235° et bout à 320°; elle se sublime déjà à une température inférieure. Elle est soluble à une douce chaleur dans l'acide sulfurique concentré, d'où l'eau la précipite; en chauffant plus fort, il se fait de l'acide sulfanilique, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Elle est décomposée par la potasse fondante en donnant de l'aniline et de l'oxalate de potasse.

Formanilide $C^6H^5, (CO_2H)_2Az$ ou C^7H^7AzO . — On l'extract de la solution alcoolique de l'opération précédente; on distille la plus grande partie de l'alcool et on précipite le reste par l'eau; on filtre et on évapore à cristallisation la solution aqueuse.

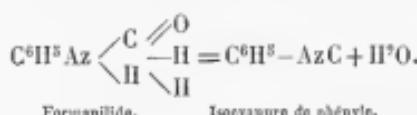
Elle cristallise en prismes aplatis, assez solubles dans l'eau, surtout à chaud, très solubles dans l'alcool. Elle fond à 46°.

L'acide sulfurique concentré à chaud la transforme en acide sulfapilique.

Les alcalis bonifiants en dégagent l'aniline.

La formanilide jouit de la singulière propriété d'être précipitée de sa solution aqueuse par la soude concentrée : le dépôt cristallin est décomposé par l'eau.

La formanilide donne, avec le sodium, un dérivé sodé comme l'acétanilide. L'eau en excès le décompose. Distillée avec de l'acide chlorhydrique, la formanilide perd de l'eau et donne l'isocyanure de phényle.



Cet isocyanure se transforme en cyanure véritable $\text{C}^3\text{H}^3 - \text{CAz}$. En saponifiant cette combinaison, on aurait l'acide benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO}^2\text{H}$.

(I) Körner, *Gaz. chim. ital.*, IV, 318.

C'est un moyen de passer d'un corps en C⁶ (aniline), en un corps en C⁷ (acide benzoïque), etc.

Cyanate de phényle. — Ce composé C⁶H⁵Az.CO, se forme facilement (brevet allemand 29929 du 20 mai 1884) par l'action du gaz chloroxycarbonique sur les sels d'aniline à 200-300° : il distille et bout à 163°.

Acide oxanilique CO²H — CO.AzH.C⁶H⁵. — On l'obtient en faisant fondre dans l'aniline un grand excès d'acide oxalique, et chauffant fortement pendant quinze minutes ; on reprend par l'eau bouillante et on sature par un lait de chaux ; on filtre bouillant ; on sature la liqueur par un léger excès d'acide sulfurique, on évapore et on reprend le résidu par l'éther qui ne dissout que l'acide oxanilique. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il déplace l'acide carbonique. Il est décomposé par la potasse concentrée à l'ébullition, par les acides sulfurique et chlorhydrique bouillants. Par la chaleur, il donne de l'oxanilide, de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Il est isomère de l'acide isatique.

MÉTHYLANILINES

On peut, dans l'aniline, substituer deux groupes méthyliques et obtenir deux bases : la méthylaniline (C⁶H⁵) (CH³)H.Az et la diméthylaniline (C⁶H⁵)²Az.

Méthylaniline C⁷H⁹Az. — C'est un liquide incolore, de densité 0,976 à 15°, et bouillant à 192°; vers 200-210°, et même pendant la distillation il se décompose partiellement en aniline et diméthylaniline ; chauffé vers 350°, il se transforme en paratoluidine isomérique : l'acide chlorhydrique la transforme en aniline et chlorure de méthyle.

La méthylaniline se distingue de l'aniline en ce que son sulfate est soluble dans l'éther, de sorte que si l'on ajoute à la base, mélangée de 2 ou 3 volumes d'éther, quelques gouttes d'acide sulfurique, celui-ci ne donne lieu à aucun dépôt.

L'acide chromique colore la méthylaniline en jaune, en brun, puis en vert ; l'acide iodique, en bleu, en violet, puis en brun ; l'acide sulfurique mêlé d'acide nitrique, en brun rouge, puis en vert ; le chlorure de chaux, en violet, puis en brun.

Le sulfate et le chlorhydrate sont incristallisables et solubles dans l'éther.

Le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique la transforment en méthylacétanilide (C⁶H⁵) (C²H³O) (CH³)Az, fusible à 101°, bouillant à 245°, et décomposée par la potasse alcoolique bouillante en régénérant la méthylaniline. Le chlorure de benzoyle engendre de même la benzoylméthylaniline fusible à 65°. L'acide azoteux la transforme en méthylnitrosamine (C⁶H⁵) (CH³) (AzO) Az, huile insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans l'éther, qui, réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, régénère la méthylaniline, et que l'acide chlorhydrique transforme en nitrosométhylaniline (p. 132).

Dosage. Cette dernière propriété est utilisée pour doser la méthylaniline dans le mélange résultant de la méthylation de l'aniline. On dissout 1 à 2^{er} de la base

dans un excès d'acide chlorhydrique de concentration moyenne, on ajoute 1/2 à 1^{er} de nitrite de soude dissous, de manière à en avoir un excès sensible et on agite avec l'éther. On sèche l'éther décanté au moyen d'un fragment de chlorure de calcium, et on le laisse évaporer sur un verre de montre; la méthylphényle-nitrosamine est pesée; 100 p. correspondent à 78,7 de méthylaniline.

Préparation. On peut partir de la méthylaniline commerciale ou de l'aniline. La diméthylaniline (10 p.) est introduite dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 12 1/2 p. d'acide chlorhydrique à 22° B., puis on fait bouillir; quand le volume a diminué d'un quart, on ajoute 4 p. d'acide et on continue en répétant ces opérations jusqu'à ce que l'on constate la formation d'un peu d'aniline [De la llarpe (1)]. On arrive ainsi à un mélange renfermant 25 p. 100 de méthylaniline. M. P. Monnet a modifié cet appareil en faisant communiquer le ballon par un tube à deux courbures avec un flacon tubulé rempli de chlorure de calcium, qui retient l'eau et un peu de bases. Quand l'appareil a perdu un poids du chlorure de méthyle correspondant à la formation du monodérivé, on arrête l'opération.

Avec l'aniline, on peut préparer (2) un mélange très riche en méthylaniline, en introduisant dans un autoclave d'au moins 300^{lit}, un mélange composé de 100^{kg} aniline pure, 120^{kg} acide chlorhydrique de densité 1,17 ou 21° B. et 38^{kg} alcool méthylique, à 190-200°. L'opération se dirige comme nous le verrons plus loin pour la diméthylaniline. Quand elle est finie, on ajoute un lait de chaux ou de la soude : les bases surnagent; on les décante et on les sature par l'acide chlorhydrique; le chlorhydrate d'aniline solide est séparé par décantation des chlorhydrates liquides de méthylaniline. Ceux-ci sont saturés par la soude ou la chaux, les bases décantées et rectifiées; le produit renferme 50 à 60 p. 100 de méthylaniline.

MM. Monnet, Nölting et Reverdin (3) indiquent comme proportion :

Aniline	900 ^{gr}
Alcool méthylique	400
Acide chlorhydrique	1.000

dans un autoclave émaillé, 12 heures à 200°. On rend alcalin et on distille avec de la soude. Le produit renferme 45 p. 100 de méthylaniline.

Pour cette opération, il est avantageux d'employer dans les laboratoires le modèle d'autoclaves que construit M. Séraphin, sur le modèle indiqué par M. Ch. Girard. Ces appareils qui se construisent pour deux grandeurs, 1 litre et 2 litres, se composent de deux parties, la culasse et le couvercle (Pl. 11, fig. 52). La culasse est en fer forgé, et reçoit un vase en fer, émaillé intérieurement, de même grandeur que la cavité; on chauffe la culasse de manière à y faire fondre un peu de plomb, et on y plonge le vase émaillé de sorte que celui-ci déplace le plomb, et que ce dernier remplisse jusqu'en haut l'espace annulaire qui existe entre les deux vases; en outre il faut que le vase émaillé affleure exactement au

(1) *Bull. Soc. Chim.*, XXXI, p. 118.

(2) Ch. Girard, brevet 103973 en 1874.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, XXXI, p. 118.

bord de la culasse; on obtient ces conditions en empêchant le vase, poussé par la pression et la différence de densité du plomb liquide, de remonter au moyen d'un poids posé dessus; quelques tâtonnements feront voir la quantité de plomb nécessaire. On laisse alors refroidir, on enlève les bavures de plomb, et le culot forme un tout homogène; il est facile de changer le vase émaillé, quand l'émail a été détruit, en faisant fondre le plomb, retirant le vase usé, remettant un nouveau, et recommençant la manœuvre décrite.

Le couvercle, émaillé en dessous, porte un tube émaillé pour le thermomètre, un robinet et un tube en S muni d'un manomètre; il importe que toutes ces pièces soient serrées au moyen des clefs, en faisant le joint avec des rondelles de plomb. En outre il porte deux anneaux pour la manœuvre.

Le joint se fait au moyen d'une rondelle de plomb que l'on serre au moyen de quatre boulons. Dans beaucoup de cas, on peut ajouter une rondelle de carton qui augmente beaucoup la résistance. Les boulons se serrent dans un anneau spécial scellé dans le mur.

Il est bon de garder quelques vases désémaillés, pour les attaques par les alcalis; ceux-ci dissolvant l'émail, mais n'attaquant pas le fer.

La méthylaniline, obtenue comme nous l'avons dit par l'une des deux méthodes, renferme une certaine proportion de méthylaniline avec de l'aniline et de la diméthylaniline. On la purifie par le procédé suivant. Dans un flacon bouché à l'émeri on mélange :

Méthylaniline	150 ^{gr}
Acide chlorhydrique	200
Eau	500

On refroidit avec de la glace, et on ajoute peu à peu et en agitant vivement, une solution froide et concentrée renfermant 75^{gr} de nitrite de soude pur et que l'on a eu soin de neutraliser par l'acide sulfurique. L'aniline donne du chlorhydrate de diazobenzol soluble; la diméthylaniline, du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline peu soluble dans l'eau froide; la méthylaniline donne de la méthylphénynitrosamine, huile jaune insoluble. On arrête l'opération quand il se forme un précipité solide jaune; on enlève l'huile par l'éther, celui-ci est séché par du chlorure de calcium, puis évaporé. Le résidu de l'éther est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique; on filtre, on ajoute un léger excès de soude et on distille avec de l'eau; la méthylaniline décantée est rectifiée.

DIMÉTHYLANILINE

La diméthylaniline ($C_6H_5(C_2H_5)_2N$, est un liquide incolore, cristallisant à +0°,5 et bouillant à 102°; sa densité est de 0,9553 (1).

Chaussée avec l'acide chlorhydrique, elle donne du chlorure de méthyle et de la méthylaniline, puis de l'aniline.

(1) Hofmann, *Ber. Chem. Gesell.*, V, 704.

Le bromure d'amylic réagit à 150-160° en donnant du bromure de méthyle et de l'amylnéthylaniline ($C^6H^5CH^3(C^6H^5)Az$, bouillant à 257°).

L'iодure de méthyle se combine énergiquement en donnant l'iодure de triméthylphényleammonium.

Elle donne un dérivé monobromé et monoiodé (1).

Le chlorure de chaux la colore en jaune faible. L'acide chromique donne une couleur jaune brun peu intense, passant au bleu. L'acide iodique développe une coloration violette passant au brun.

L'anhydride acétique ne l'attaque pas, ne trouvant plus d'hydrogène substituable soudé à l'azote.

En solution acétique elle se laisse nitrer; le dérivé mononitré fond à 103°; le binitré fond à 77° (2).

L'acide azoteux la transforme en nitrosodiméthylaniline ($AzO.C^6H^5(C^6H^3)^2Az$) corps que nous étudierons plus loin, vu l'importance industrielle qu'il a prise.

L'acide nitrique, agissant directement sur la base en solution sulfurique, donne une coloration acajou.

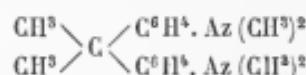
La distillation pyrogénée, à travers un tube rouge, fournit, d'après Nietzki, du carbazol, de la benzine, de l'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique et 25 p. 100 de benzonitrile.

Le chlorure et l'iодure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le chlorure trichlorométhylsulfureux, le méthylal, transforment la diméthylaniline en tétraméthyldiamidodiphénylméthane.

Le furfural donne une base $C^6H^5Az^2O$, fusible à 83°.

La diméthylaniline, avec l'aldéhyde benzoïque et ses dérivés, donne des dérivés divers du triphénylméthane, que nous étudierons plus loin.

L'acétone en présence des agents de condensation et notamment du chlorure de zinc à 150°, engendre une combinaison fusible à 83°.

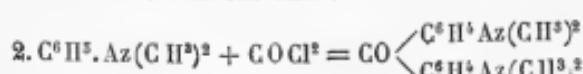


qui se forme dans la fabrication par l'alcool méthylique si ce dernier renferme de l'acétone.

Les agents oxydants transforment la diméthylaniline en pentaméthylpararosaniline et en chlorométhylate de cette base, que nous étudions sous le nom de violet de Paris.

La diméthylaniline réagissant sur l'oxychlorure de carbone donne la tétraméthyldiamidobenzophénone qui est la matière première d'une foule de produits intéressants, et de colorants bleus, violets et jaunes.

L'équation de formation est la suivante :

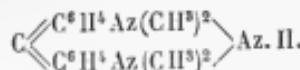


C'est la tétraméthyldiamidobenzophénone qui, traitée par l'ammoniaque, fournit

(1) Weber, *Ber. Chem. Gesell.*, X, 763.

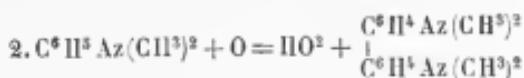
(2) Weber, *Ber. Chem. Gesell.*, X, 761 et 763.

cette belle matière colorante jaune, l'auramine

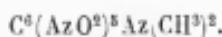


L'acide sulfurique à 66° Baumé donne une tétraméthylbenzidine par transposition.

Le bioxyde de plomb en liqueur acétique exerce la même action. Cette tétraméthylbenzidine fournit par le perchlorure de fer une couleur verte instable.



La diméthylaniline dissoute dans l'acide sulfurique concentré et traitée par l'acide nitrique fumant, donne un corps auquel on avait attribué la formule d'un dérivé pentanitré :



En réalité c'est un corps de la formule $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}_2)^3\text{Az} \left\langle \begin{array}{c} \text{AzO}_2 \\ \text{C}^6\text{H}^3 \end{array} \right.$

Chaussé avec l'acide chlorhydrique il donne de la picramide $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}_2)^3\text{AzH}^2$. Inversement



La diméthylaniline se combine aux acides ; ses sels sont la plupart incristallisables.

L'acétate de diméthylaniline se décompose à la distillation en ses deux corps constituants : le chloroplatinate forme des tables très solubles ; le ferrocyanure acide est presque insoluble ; on l'obtient aisément en ajoutant du ferrocyanure de potassium à une solution acide de diméthylaniline. On peut récupérer de cette combinaison la diméthylaniline en chauffant le précipité avec une solution faible de sulfate de cuivre en léger excès ; on filtre, on ajoute un excès de potasse ou de soude et on distille.

Préparation. — La diméthylaniline commerciale est purifiée par la distillation avec 5 à 10 p. 100 d'anhydride acétique ; on ne recueille que la portion distillant au-dessous de 200°, qu'on lave, séche et rectifie.

On peut aussi faire agir le chlorure de méthyle sur la diméthylaniline ; la combinaison est violente, et il se forme du chlorure de triméthylphényle ammonium que l'on distille avec de la chaux ; il passe de la diméthylaniline. On peut aussi mélanger l'iodure de méthyle et la diméthylaniline, qui se combinent déjà à froid et mieux encore par la chaleur, en une masse cristalline, puis chauffer l'iodure de triméthylphényle ammonium dans un courant de gaz chlorhydrique ; il distille de l'iodure de méthyle et le chlorhydrate de diméthylaniline restant est distillé avec de la chaux.

Fabrication de la diméthylaniline.

La diméthylaniline se fait par deux procédés :

- 1^e Réaction du chlorhydrate d'aniline sur l'alcool méthylique;
- 2^e Réaction du chlorure de méthyle sur l'aniline.

Premier procédé. — On opère dans des autoclaves représentés dans la Pl. 11, fig. 46. Leurs parois doivent être assez épaisses pour résister à 50 atmosphères; ils doivent être émaillés intérieurement, le chlorhydrate d'aniline attaquant très vite les métaux et mettant les pièces en fer ou en cuivre nues hors de service très rapidement; le couvercle doit porter un manomètre et un robinet; enfin on le chauffe au bain d'huile ou d'air, dont la température est indiquée par deux thermomètres, un vers le fond et un à la partie supérieure.

On introduit, dans l'autoclave, le mélange suivant :

Chlorhydrate d'aniline neutre et sec	8 p.
Aniline	6
Alcool méthylique	9

et on chauffe à 280°; la pression monte brusquement et atteint 20 à 25 atmosphères; on enlève le feu, on laisse refroidir jusqu'à ce qu'elle tombe à 2 ou 3 atmosphères : on chauffe de nouveau en maintenant 10 heures à 320-350°, puis on laisse refroidir entièrement.

D'autres fabricants emploient :

Chlorhydrate d'aniline fondu	100%
Alcool méthylique	60

On chauffe à 280°, on laisse refroidir comme plus haut, puis on chauffe une seconde fois à 280-300° pendant 4 à 6 heures.

Eufin, on emploie aussi parties égales d'aniline, d'acide chlorhydrique et d'alcool méthylique chauffés à 200-220°.

La réaction une fois terminée, on vide les autoclaves refroidis et on ajoute au contenu un excès de lait de chaux; les bases surnagent; on les décante et on les distille au moyen de la vapeur d'eau; puis on les rectifie dans une cornue en fer chauffée au bain d'huile.

La liqueur alcaline, d'où les bases sont décantées, renferme de l'hydrate de triméthylphénylanimonium; on l'évapore à sec et on distille le résidu dans des cornues en fer chauffées à feu nu; il distille de l'alcool méthylique et de la diméthylaniline.

Deuxième procédé. — L'industrie fournit aujourd'hui à assez bon compte le chlorure de méthyle obtenu par la décomposition du chlorhydrate de triméthylaniline des vinasses de betteraves, si on ne veut pas le préparer par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de zinc, sous pression.

On opère dans un autoclave non émaillé, muni d'un agitateur et d'une soupape de sûreté chargée à 15 atmosphères. On introduit dans l'autoclave 1 molécule d'aniline et une lessive de soude en renfermant 2 molécules ou un lait de chaux renfermant 1 molécule de chaux suivant l'équation :



La chaux étant biacide, 1 molécule de chaux équivaut à 2 molécules de soude. On chauffe l'aniline et l'alcali à 400°, puis on fait arriver le chlorure de méthyle gazeux, en faisant fonctionner l'agitateur; la pression ne doit pas dépasser 6 atmosphères. Une fois l'opération finie, on arrête l'agitateur, on ouvre l'autoclave, on décante la méthylaniline et on entraîne par la vapeur ce qui en reste dans la solution; puis on rectifie la base.

La diméthylaniline faite par l'alcool méthylique renferme toujours une petite quantité des homologues supérieurs, diméthyltoluidine et xylidine, par suite de la transposition moléculaire du méthyle qui s'effectue de la chaîne amidée dans le noyau; tandis que la diméthylaniline préparée à l'aide du chlorure de méthyle ne renferme guère que 3 à 5 p. 100 de méthylaniline et un peu d'aniline, sans aucun homologue supérieur si l'aniline d'où l'on est parti était pure.

L'alcool méthylique est essayé en Allemagne par le procédé suivant, adopté par l'union des fabriques :

1^e Il doit marquer au moins 99 degrés à l'alcoomètre (densité 0,7995 à 15°).

2^e Il ne doit pas renfermer plus de 0,7 p. 100 d'acétone.

Pour ce dosage on introduit dans un tube de 30 centimètres cubes, gradué par demi-centimètre cube, 10 centimètres cubes de soude caustique double-normale, à 80 grammes par litre, 1 centimètre cube mesuré exactement de l'alcool à essayer, enfin, après agitation, 5 centimètres cubes d'iode double-normal à 254 grammes d'iode et 350 grammes d'iodure de potassium pour un litre; on agite, on laisse reposer, puis on ajoute 10 centimètres cubes d'éther pur. On bouché et on agite bien. On mesure ensuite le volume de l'éther et on en préleve 5 centimètres cubes, qu'on laisse évaporer sur un verre de montre taré; on séche rapidement sur l'acide sulfurique et on pèse : le poids de l'iodoforme > 0,14723 donne celui de l'acétone; on multiplie par le rapport de l'éther total à celui qui a été évaporé, et on ramène au poids de l'alcool méthylique pour avoir la quantité p. 100.

3^e En distillant Falcool, il doit passer au moins 93 p. 100 dans l'intervalle d'un degré du thermomètre.

4^e L'alcool doit se colorer tout au plus en jaune clair avec le double de son volume d'acide sulfurique à 66 degrés.

5^e 5 centimètres cubes d'alcool ne doivent pas décolorer immédiatement 1 centimètre cube de permanganate à 1 gramme par litre.

6^e 23 centimètres cubes d'alcool doivent encore rester jaunes avec 1 centimètre cube de solution de 1 p. de brome dans 80 p. d'acide acétique à 50 p. 100.

7^e Enfin l'alcool doit rester tout à fait incolore avec la soude caustique, même en excès.

La diméthylaniline mélangée avec deux volumes d'éther ne doit pas donner de précipité cristallin par l'acide sulfurique, ce qui indique la présence d'aniline : la présence des homologues supérieurs est indiquée par la marche du thermomètre pendant la distillation. La présence de monométhylaniline peut être décelée par l'échauffement de température qui se produit en mélangeant environ 4 centimètres cubes de diméthylaniline et autant d'anhydride acétique : à chaque degré d'échauffement correspond à peu près 1 p. 100 de monométhylaniline. Pour la doser, on dissout 30 grammes de produit dans 80 grammes d'acide

chlorhydrique et 1/2 litre d'eau, on refroidit bien, on ajoute une solution de 38 grammes de nitrite de soude pur et on agite avec de l'éther. Celui-ci évaporé abandonne la monométhylnitroamine qu'on séche sur l'acide sulfurique et qu'on pèse : son poids multiplié par le facteur 0,786 donne celui de la monométhylaniline.

Nous puisions dans l'ouvrage de Schulze les analyses suivantes de diméthylaniline commerciales, sauf l'échantillon 4, préparé avec le chlorure de triméthylphényleammonium.

	Densité	Échauffement acétique	Ont passé sur 100°, à		
			192°	193°	194°
1	0,960	— 0,5	6	94	
2	0,961	— 0,5	2	76	90
3	0,961	0	2	90	
4	0,961	+ 0,5	15	80	90
5	0,958	+ 1	3	91	
6	0,960	+ 2	4	90	

NITROSODIMÉTHYLANILINE

La nitrosodiméthylaniline dérive de la diméthylaniline par la substitution du groupe AzO dans le noyau phényle. Elle a pour formule :



Ces deux groupes sont dans la position para vis-à-vis l'un de l'autre.

La base cristallise en grandes lamelles vertes, fusibles à 92°, et entraînées en petite quantité avec la vapeur d'eau. Elle forme des sels jaunes. Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau et fond à 177°. Le sulfate et le picrate sont solubles dans l'eau.

La nitrosodiméthylaniline, bouillie avec de la soude, se dédouble exactement en diméthylamine et nitrosophénol.



Les sulfocarbonates transforment le groupe AzO en AzS (brevet allemand 1458 de W. Majert).

Les agents d'oxydation la transforment en paranitrodiméthylaniline, fusible à 163°, identique à celle que fournit la nitration directe de la diméthylaniline.

La potasse alcoolique la transforme en tétraméthylidiamidoazoxypybenzide.

L'étain et l'acide chlorhydrique la transforment en diméthylparaphénylénediamine ou amidodiméthylaniline, $\text{AzH}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2$.

Le sulfite d'ammoniaque (5 p. de solution de densité 1,24 à 38,6 1/2 de sel se combine à la nitrosodiméthylaniline (1 p. dans 5 p. d'alcool) à l'ébullition et donne un composé que les acides minéraux décomposent en acide sulfurique et amidodiméthylaniline : il se passe là un fait analogue à la formation de l'acide thionaphtamique de Piria (brevet allemand 14014 du 20 janvier 1880 à W. Conrad).

Préparation. — On mélange, d'après M. Schraube (1), 50 p. de diméthylan-

(1) *Ber. Chem. Gesell.*, VIII, 616.

line, 100 p. d'acide chlorhydrique concentré, puis 600 p. d'un mélange de 1 volume d'acide chlorhydrique et 2 volumes d'alcool; on refroidit avec de la glace et on introduit par petites portions et en agitant 75 p. de nitrite d'amyle refroidi à 0°. Le liquide se remplit peu à peu d'aiguilles jaunes; quand leur quantité n'augmente plus, on les jette sur un filtre, on les fait bien égoutter et on les lave à l'alcool étheré.

Wurster recommande (1) de mélanger 200^e de diméthylaniline avec 500^e d'acide chlorhydrique et 1 litre d'eau, de bien refroidir (en ajoutant des morceaux de glace) et de verser dans cette solution en agitant un peu plus que la quantité nécessaire de nitrite de soude (114^e de produit pur) dissous dans le moins d'eau possible. On recueille sur un filtre fait en toile le précipité jaune qui se forme, on le lave à l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool mélangé d'acide chlorhydrique, enfin on le presse et on le séche.

NITROSOMÉTHYLANILINE.

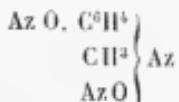
Brevet allemand 40379, du 25 novembre 1886, à KALLE ET C^{ie}. — Procédé de préparation des dérivés nitrosés des amines aromatiques secondaires.

En traitant par exemple la méthylphénylnitrosamine à froid par deux fois son poids d'acide chlorhydrique alcoolique concentré, le mélange se colore momentanément en orange et se prend en une bouillie de cristaux de chlorhydrate de paranitrosomonométhylaniline.

Un procédé moins avantageux consiste à traiter par l'acide nitreux la solution bien refroidie des amines dans deux parties d'acide chlorhydrique alcoolique.

Le brevet revendique l'application de cette méthode aux dérivés monoalkylés de l'aniline, de la toluidine, de la xylidine, de la cumidine, de l' α et β -naphtylamine, à la diphenylamine, dicrésylamine, crésylaniline, α - α , β - β , α - β -dinaphthylamine, aux phényl et crésyl- α et β -naphtylamine, à la tétrahydroquinoléine et aux hydrures de quinoléines méthylées et diméthylées. Les bases ainsi obtenues servent à la préparation d'indamines, d'indophénols, d'indulines, de gallocyanines, de safranines, de bleu de méthylène et des couleurs de Meldola.

Le chlorhydrate de la base n'est stable qu'à l'état de pureté; sa solution aqueuse se décompose au bout de quelques jours; traitée par le carbonate de soude, elle fournit la base libre à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine et l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; elle fond à 118°. Les alcalis bouillants la décomposent en nitrophénol et monométhylaniline. On la distingue facilement de la nitrosodiméthylaniline en ce qu'elle se dissout facilement à froid dans les alcalis dilués et se précipite par l'acide carbonique. Par l'acide nitreux elle donne une paranitrosophényméthyl-nitrosamine insoluble



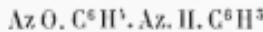
et fusible à 101°, qui par l'acide nitrique se transforme en paranitrophényméthylnitrosamine fondant à 104°.

Pour ne plus avoir à y revenir, et comme ces corps ne paraissent pas encore avoir pris leur place industrielle, nous résumerons ici l'histoire des composés analogues.

La nitrosoéthylaniline fond à 78° et donne par réduction une monométhylparaphénylénediamine, liquide huileux bouillant vers 270°.

La paranitrosoéthylorthotoluidine fond à 140°.

La paranitrosodiphénylamine



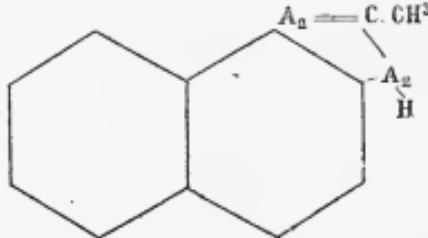
fond à 143°; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en rouge, qui passe subitement au violet par la chaleur. Son chlorhydrate est anhydre et décomposé par l'eau.

La nitrosophénylhydrazone se décompose dans ces conditions en diazo-benzolimide.

La phényl- α -naphtylnitrosamine, fusible à 92°, dissoute dans 5 parties d'éther absolu et 2 parties d'alcool absolu, est mélangée avec 1 partie d'acide chlorhydrique alcoolique; après une forte agitation, il se forme des cristaux verts qui envahissent le liquide et le transforment en bouillie cristalline; ces composés diffèrent de ceux de la série benzinique dont les chlorhydrates sont jaunes et les bases vertes, en ce que les chlorhydrates sont verts et les bases jaunes ou rouges. Le chlorhydrate décomposé par l'ammoniaque donne la base fusible à 150° et soluble en brun dans l'acide sulfurique.

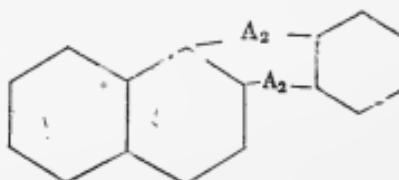
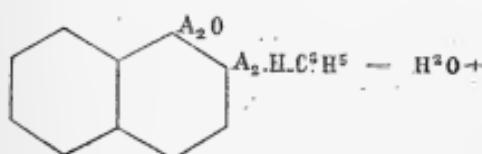
La paranitroso- α -dinaphtylamine obtenue dans les mêmes conditions fond à 169°.

Au contraire, les dérivés de la β -naphtylamine (décrise dans la note du 25 avril 1887, parue dans les *Berichte*, par MM. O. Fischer et E. Hepp) se comportent tout différemment. La β -naphtyléthynlnitrosamine fondant à 56°, dans des solutions étendues et à température aussi basse que possible, donne bien un composé vert fusible à 121°, mais on obtient surtout, et par déshydratation de cette base, une éthényl- α - β -naphténédiamine dont le chlorhydrate cristallise avec 1 1/2 molécule d'eau et le chloroplatinate avec 3; la base fond à 168°; cristallisées dans l'alcool méthylique, elle forme des prismes fusibles à 75° et renfermant une molécule d'alcool méthylique qui se dégage à l'air libre.



La nitrosotétrahydroquinoléine fond à 134°.

La phényl- β -naphtylnitrosamine se transforme directement en napthophé-nazine.



ÉTHYLANILINES

L'aniline donne deux dérivés éthylés, l'éthylaniline $C^8H^{11}Az$ ou $C^6H^5.AzHC^2H^5$ et la diéthylaniline $C^6H^5Az(C^2H^5)^2$ ou $C^{10}H^{15}Az$.

La première de ces bases est un liquide oléagineux, très réfringent, de densité 0,954 à 18° et bouillant à 201°. Le chlorure de chaux additionné d'acide acétique la colore, d'après M. Lauth, en violet; l'acide chromique avec l'acide sulfurique en jaune, en vert, puis en bleu pur; l'acide iodique donne une masse solide violette à bords verts; l'acide nitrique fumant avec l'acide sulfurique la colore en orangé, puis en vert.

Elle possède des propriétés basiques très caractérisées; ses sels sont extrêmement solubles dans l'eau, un peu moins solubles dans l'alcool et cristallisables.

Le chlorhydrate $C^8H^{11}AzCl$ s'obtient en masse cristalline radiée par l'évaporation à sec de sa solution aqueuse. Avec les chlorures de platine et d'or, il forme des sels doubles assez solubles qui se déposent sous la forme d'une huile ne se solidifiant souvent qu'au bout d'un jour ou deux. Le sulfato et le nitrate n'ont pas été obtenus cristallisés. Le bromhydrate cristallise bien de sa solution alcoolique et se sublime sans décomposition.

Elle donne avec l'acide azoteux l'éthylphénylnitrosamine $(C^8H^5)(C^6H^5)(AzO)Az$, huile jaunâtre insoluble dans l'eau, qui peut être nitrée dans le groupe phénolique.

L'éthylaniline ne fournit à l'oxydation aucune matière colorante.

L'acétyléthylaniline fond à 34°,5 et bout à 248-250°; la benzoyl'éthylaniline fond à 60°.

Préparation. — On fait bouillir molécules égales de bromure d'éthyle et d'aniline dans un appareil à coholder. Le bromhydrate d'éthylaniline se prend en masse par le refroidissement. On le dissout dans un peu d'eau et on met en liberté, par la soude, la base que l'on décante, que l'on séche sur la potasse caustique et que l'on rectifie.

Pour la purifier de diéthylaniline, on la dissout dans un petit excès d'acide chlorhydrique concentré et on expose au froid: les cristaux essorés et décomposés par la soude fournissent un produit qui renferme 90 p. 100 de monoéthylaniline (Brand).

La diéthylaniline est un liquide oléagineux, dont la densité à 18° est de 0,936; elle bout à 213°,5, et sous une pression de 12^{mm} à 95°,8.

Elle colore le bois de sapin en jaune.

D'après M. Hofmann, elle ne se colore pas par l'hypochlorite de chaux.

D'après M. Lauth, au contraire, ce réactif la colorerait en violâtre, passant au violet par l'acide acétique. M. Lauth assigne également à la diéthylaniline les réactions suivantes: avec les acides chromique et sulfurique coloration verdâtre sale; avec l'acide iodique, violet bleu; avec les acides sulfurique et nitrique fumant, orangé vif.

L'iode d'éthyle la transforme en iodure de triéthylphényleammonium fusible à 102°.

La nitrosodiéthylaniline, $\text{AzO.C}_6\text{H}_5\text{Az}(\text{C}_2\text{H}_5)^2$ fond à 84°.

Préparation. — On échauffe sous pression l'éthylaniline avec un grand excès de bromure d'éthyle ou l'aniline avec un lait de chaux et du bromure d'éthyle; on opère comme pour la diméthylaniline.

D'après le brevet de Staedel, n° 21241 du 3 février 1882, on obtient un rendement de 90 à 95 p. 100 en échauffant 8 à 10 heures à 145-150°, une molécule de bromhydrate d'aniline et 2 2/10 de molécules d'alcool : avec l'iodhydrate d'aniline la réaction s'accompagne déjà à 125-130°.

Le produit s'essaye comme la diméthylaniline ; à la distillation, 90 p. 100 au moins doivent passer avant 214°.

ÉTHYLMÉTHYLANILINE. — On échauffe à 100° l'éthylaniline avec de l'iodure de méthyle, puis on décompose par la potasse l'iodhydrate formé.

Ses sels sont très solubles et la plupart incristallisables.

La base ne se colore pas par le chlorure de chaux. Elle bout à 201°.

Voici les points d'ébullition de quelques autres bases homologues :

Méthylpropylaniline	220-222	Monoisobutyl	225-227
Méthylisopropylaniline	215-217	Amylaniline	258
Méthylisobutyl	234-236	Diamyl	275-280
Méthylbenzyl	309-310	Allyl	209
Monopropyl	219-221	Éthylamyl	202
Dipropyl	238-241	Éthylallyl	220-223

Les tableaux suivants, empruntés au cours de M. Nölling et à un travail de M. Lauth, aideront à les caractériser.

BENZYLANILINES

La monobenzylaniline fond à 33°, et bout à 310°; sous un vide de 5°, elle bout vers 200-220°. Son chlorhydrate fond à 197°.

La dibenzylaniline, obtenue en faisant agir le chlorure de benzyle sur l'aniline en présence de soude, cristallise en fines aiguilles feutrées fusibles à 65°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool surtout chaud et l'éther; par oxydation elle donne un vert du genre des verts malachite. Ses sels sont cristallisés et décomposés par l'eau.

La méthylbenzylaniline se prépare au moyen de la méthylaniline et du chlorure de benzyle; c'est une huile bouillante à 340° presque sans décomposition. La benzyléthylaniline bout à peu près au même point.

Leurs sels sont incristallisables.

Réactions caractéristiques des trois classes de monoamines.

RÉACTIFS	PRIMAIRES	SECONDAIRES	TERTIAIRES
Chloroforme et potasse.	<i>Isoalitrile</i> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{H} + \text{KOH} = \text{C}^6\text{H}^5\text{Az C}_6\text{H}_5$	<i>Rien.</i>	<i>Rien.</i>
Sulfure de carbone et potasse alcoolique.	<i>Sulfuree</i> $2\text{C}_6\text{H}^5\text{Az H}^2 + \text{CS}^2 = \text{CS} \begin{cases} \text{Az H} \\ \text{H} \end{cases}_{\text{Az C}_6\text{H}_5}$	<i>Sulfuree homologue.</i> qui se transforme en essence de montarde phényle par HCl concentré ou Ag Az O $\text{CS} \left(\text{Az H} \right)^2 + \text{HCl} \\ \qquad\qquad\qquad \equiv \text{CS Az C}^6\text{H}^5 + \text{C}^6\text{H}^5\text{Az H}^2 \text{Az Cl}.$	<i>Sans action sur les amines tertiaires ayant deux groupes de la série grasse.</i> Exemple : diméthylaniline.
Essence de montarde on hisulfocyanure de phényle.	<i>Sulfuree.</i>	<i>Sulfuree homologue.</i>	<i>Comme plus haut.</i>
Isocyanate de phényle.	<i>Diphényluree.</i> Cette réaction est identique aux deux précédentes. L'oxygène remplace le soufre.	<i>L'Ure homologue.</i>	<i>Nitrosoamine formant un chlorhydrate soluble dans l'eau.</i>
Azidenitrenes en présence d'acide (réaction permettant de séparer les amines).	<i>Sal de diazoazoté.</i> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az H}^2 + \text{Na Az O}^2 + 2\text{HCl} \equiv \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^+ \text{Cl}^- + \text{Na Az O}^- + \text{HCl}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^+ \text{H} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}^3 \\ \text{H} \end{cases} + \text{Na Az O}^- + \text{HCl} \\ \qquad\qquad\qquad \equiv \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^+ \text{C}_6\text{H}^3_{\text{Az O}} + \text{Na Cl},$	<i>Nitrosoamine formant une chlorhydrate soluble dans l'eau.</i> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^+ \text{C}_6\text{H}^3_{\text{Az O}} + \text{HCl} \\ \qquad\qquad\qquad \equiv \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^+ \text{Az O},$ Le groupe nitroso Az O entre ici dans le noyau, mais seulement quand la position para vis-à-vis de $\text{Az}(\text{CH}_3)_2$ est libre.

Réactions caractéristiques des trois classes de monamines (suite).

RÉACTIFS	PRIMAIRES	SECONDAIRES	TERTIAIRES
Sel de diazo (en présence d'acétate de soude pour détruire HCl qui se forme de la réaction),	<p><i>Diazotamidobenzol</i></p> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Cl} + \text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2 \rightleftharpoons \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{N} \text{H} \text{C}_6\text{H}^5 + \text{HCl},$ <p>qui se dédouble par HCl</p> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{A}z \xrightarrow{\text{HCl}} \text{C}^6\text{H}^5\text{O} \text{H} + \text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2 + \text{Az}.$	<p>(A) Amine aromatique pure <i>amidoazot</i></p> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Cl} + \text{Az} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}^5\text{S}^2} \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}l + \text{Az} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}^5\text{S}^2} \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}l + \text{HCl},$ <p>(B) Amine aromatique mixte <i>diazotamido</i> ou <i>amidoazot</i> suivant le cas</p> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Cl} + \text{Az} \xleftarrow{\text{H}} \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}l + \text{Az} \xleftarrow{\text{C}^6\text{H}^5\text{S}^2} \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}l + \text{Az} \xleftarrow{\text{C}^6\text{H}^5\text{S}^2} \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}l + \text{HCl},$ <p style="text-align: center;">diamidoazot</p> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Cl} + \text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \xleftarrow{\text{HCl}} \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{A}z + \text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2 + \text{HCl}$ $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{A}z \xleftarrow{\text{HCl}} \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{O}^2 + \text{HCl}$	<p>(A) Amine verticale à deux radicaux gras <i>amidoazot</i></p> $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Cl} + \text{Az} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}^5\text{S}^2} \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{C}l + \text{HCl},$ <p>(B) Amine verticale à deux radicaux aromatiques <i>amidoazot</i>.</p> <p>(C) Amine aromatique pure tertiaire. <i>Ne part pas régler.</i></p>
Chlorure d'acetyl et autres chlorures de radicaux acides,		<p><i>Anilides</i></p> $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2 + \text{CH}^3\text{COCl} \rightleftharpoons \text{C}^6\text{H}^5\text{C}(=\text{O})\text{CH}^3 + \text{HCl}.$	<p><i>pas d'action.</i></p> <p>Couleur pour les amines primaires, le dérivé acetylé cristallise plus difficilement.</p>
Acide anhydrique actif et anhydrides d'acides en général,		<p><i>Anilides.</i></p> <p>Comme plus haut.</p>	<p><i>pas d'action.</i></p>

M. Lanth a publié récemment le tableau suivant des réactions colorées que fournissent les diverses bases industrielles, sous l'action du bioxyde de plomb; dans un verre de montre on met une goutte de la base, ou quantité équivalente de cristaux, on ajoute 10 gouttes d'une solution composée de 3 volumes d'acide acétique à 8° B. et 7 volumes d'eau ou d'alcool (il est bon de faire les deux essais); sur les parois on répand quelques parcelles de bioxyde de plomb, et en inclinant le verre on les met en contact avec le liquide; les colorations se produisent aussitôt.

SOLUTION AQUEUSE

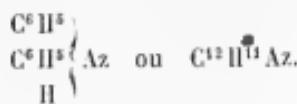
Ailine	violet rouge très fugace, passe de suite au brun rouge	
Monoéthylaniline	vert bleu, puis violet, bleu, olive	comme avec l'eau
Diméthylaniline	orange, vert pré, olive, gris	violet, violet rouge, olive
Monoéthylaniline.	vert bleu, bleu, violet, olive	orange, vert, olive
Diéthylaniline.	orange vif, fauve	violet, violet noir, olive
Benzylaniline	*	jaune verdâtre
Méthylbenzylaniline.	brun rouge, violet rougeâtre, gris	*
Ethylbenzylaniline	orange	gris jaune, vert
Diphénylaniline	gris violacé très peu intense	vert vif, violet
Méthyl diphenylamine	rouge fuchsine, violacé, brun	brun violacé
Paradoluidine	rouge sang vif, rouge brun	rouge sang vif
Orthotoluidine	vert dragon, violet	violet-rouge, violet brun, oreille
Diméthylparatoluidine	brun vert, jaune sale	comme avec l'eau
Diméthylorthotoluidine.	rouge orangé vif, orangé brun	brun vert, olive
β -métaxylydine	violet bleu, gris noir	violet très rouge, oreille
Ortho et paraxylydine (mélange).	vert bleu vif, brun	comme avec l'eau
Paraphénylénediamine	brun	brun
Méaphénylénediamine	rouge fuchsine, violet bleu, violet noir	rouge fuchsine, violet bleu, bleu noir
Diéthylparaphénylénediamine.	brun jaune peu intense	comme avec l'eau
Diméthylmétaéthylénediamine	brun rouge vif	brun jaune
Toluyléa-diamino (du binitro).	violet bleu très peu intense	comme avec l'eau
Naphthylamine- α	brun jaune très peu intense	rouge garance vif, blane opaque
Naphthylamine- β	rouge garance très pur, violet, rouge	bleu intense très pur, violet, rouge
Diméthylnaphthylamine- α	vert pré (orange par excès d'acide)	vert pré
Benzidine.	rouge fuchsine, violet, violet sale	gris vert, olive
Tétraméthylbenzidine.		brun jaune
Diméthylorthoisidine.		
Diméthylétaanisidine		

SOLUTION ALCOOLIQUE

Ailine	violet, violet rouge, olive	comme avec l'eau
Monoéthylaniline	orange, vert pré, olive, gris	violet, violet noir, olive
Diéthylaniline.	orange vif, fauve	jaune verdâtre
Benzylaniline	*	*
Méthylbenzylaniline.	brun rouge, violet rougeâtre, gris	gris jaune, vert
Ethylbenzylaniline	orange	vert vif, vert bleu, violet
Diphénylaniline	gris violacé très peu intense	orange, vert vif, olive
Méthyl diphenylamine	rouge fuchsine, violacé, brun	brun violacé
Paradoluidine	rouge sang vif, rouge brun	rouge sang vif
Orthotoluidine	vert dragon, violet	violet-rouge, violet brun, oreille
Diméthylparatoluidine	brun vert, jaune sale	comme avec l'eau
Diméthylorthotoluidine.	rouge orangé vif, orangé brun	brun vert, olive
β -métaxylydine	violet bleu, gris noir	violet très rouge, oreille
Ortho et paraxylydine (mélange).	vert bleu vif, brun	comme avec l'eau
Paraphénylénediamine	brun	brun
Méaphénylénediamine	rouge fuchsine, violet bleu, violet noir	rouge fuchsine, violet bleu, bleu noir
Diéthylparaphénylénediamine.	brun jaune peu intense	comme avec l'eau
Diméthylmétaéthylénediamine	brun rouge vif	brun rougeâtre très peu intense
Toluyléa-diamino (du binitro).	violet bleu très peu intense	rouge garance peu soluble
Naphthylamine- α	brun jaune très peu intense	solution jaune, précipité bleu
Naphthylamine- β	rouge garance vif, blane opaque	vert pré
Diméthylnaphthylamine- α	bleu intense très pur, violet, rouge	gris vert, olive
Benzidine.	vert pré (orange par excès d'acide)	brun jaune
Tétraméthylbenzidine.		
Diméthylorthoisidine.		
Diméthylétaanisidine		

DIPHÉNYLAMINE

La diphenylamine renferme deux phényle dans le groupement ammoniaque; elle a pour formule :



Elle est cristallisée, fond à 54° (1) et bout à 310°. Son odeur rappelle celle de la rose; elle excite l'éternuement et, appliquée sur la peau, détermine une vive cuision.

Elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le pétrole, l'aniline, l'acide acétique (en donnant l'acétate).

Le chlorhydrate, obtenu avec l'acide chlorhydrique gazeux et la diphenylamine dissoute dans la benzine, cristallise en aiguilles blanches, bleuissant à l'air.

Avec les acides concentrés, elle forme des sels que l'eau décompose.

Le chlore et le brome donnent des dérivés de substitution cristallisés.

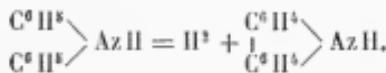
Les agents oxydants la transforment en couleurs bleues et violettes.

Le noir animal l'oxyde également et ne peut servir à la purifier.

La réaction caractéristique de la diphenylamine est de donner, en solution chlorhydrique ou sulfurique concentrée, une coloration bleu pur intense avec l'acide nitrique. Un peu d'eau est nécessaire au développement de cette coloration. Le chlorure de platine avec la solution chlorhydrique de la base produit le même effet.

Chaussée avec l'acide sulfurique vers 200°, elle donne une coloration bleue, puis bleu verdâtre (Mertz et Weith).

La diphenylamine, en traversant un tube chauffé au rouge, se transforme en carbazol (Graebe).



La diphenylamine renferme un atome d'hydrogène substituable, que l'on peut remplacer par des radicaux acides ou alcooliques.

Préparation. — La diphenylamine est très difficile à faire en petit; tout au plus, dans un cours, peut-on montrer le dégagement d'ammoniaque en chauffant le chlorhydrate d'aniline avec l'aniline à 220-250°; mais on peut la préparer rapidement par la distillation sèche du bleu de rosaniline.

Elle se purifie aisément, en dissolvant le produit commercial dans l'acide chlorhydrique, filtrant et versant la liqueur acide dans 15 ou 20 fois son poids d'eau chaude; on laisse refroidir; on recueille la croûte cristalline qui s'est formée; on la lave et on la fait cristalliser dans l'éther ou la benzine.

(1) Mertz et Weith, *Ber. Chem. Gesell.*, VI, 1511.

FABRICATION. — L'appareil que l'on emploie est un autoclave en fer forgé (Pl. II, fig. 47), émaillé intérieurement, de 60^{cm} de diamètre et de 80^{cm} de haut; sa capacité est d'environ 500^{lit.}; il est chauffé sur voûtes; le couvercle porte en dessous un tube en fer forgé, émaillé extérieurement, et destiné au thermomètre; et en dessus un manomètre, une soupape de sûreté et un robinet communiquant par un tube avec un serpentin.

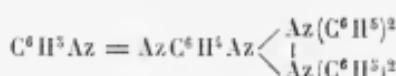
On charge l'appareil avec 70^{kg} de chlorhydrate d'aniline parfaitement sec, et 50^{kg} d'aniline, puis on chauffe à 200°, en laissant le robinet ouvert, et on laisse monter pendant deux heures le thermomètre de 200 à 220°; on ferme alors le robinet et on continue à chauffer; la température croît jusqu'à 250° et la pression monte à 10-12^{atm}. La durée totale de l'opération est de douze heures. On laisse refroidir, on ouvre l'autoclave et on dissout le contenu dans 70^{kg} d'acide chlorhydrique; on verse cette solution dans 300 ou 400^{lit.} d'eau, et on laisse reposer douze heures. La diphenylamine se sépare; on décante les eaux acides pour en extraire le chlorhydrate d'aniline, et on lave la diphenylamine à l'eau bouillante plusieurs fois renouvelée, puis à la soude faible, enfin à l'eau bouillante; enfin, on la laisse se prendre, on l'égoutte, on la presse et on la rectifie dans des cornues plates présentant une large surface de chauffe.

Le rendement dans une opération bien conduite atteint 60 à 75 p. 100.

DIPHÉNYLNITROSAMINE

La diphenylamine, traitée par l'acide azoteux, remplace l'hydrogène disponible soudé à l'azote par un groupe nitrosyle AzO, et donne le corps (C⁶H⁵)₂Az.O. Az, ou C¹⁴H¹⁰Az²O², découvert et étudié par M. Witt.

La diphenylnitrosamine cristallise en tables jaune paille, fusibles à 66°,5 et à peine solubles dans le pétrole froid, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans le pétrole et l'alcool bouillants, la benzine et l'acide acétique cristallisables. Elle est neutre vis-à-vis des bases et des acides; l'acide sulfurique le colore en beau bleu; les agents réducteurs la transforment en diphenylamine, ou en diphenylhydrazine (C⁶H⁵)₂Az - AzH². L'acide chlorhydrique la transforme en nitrosophénylaniline (p. 432). Dissoute dans l'acide acétique cristallisable, elle donne par l'acide nitrique des nitrodiphenylamines. Chauffée avec l'aniline, elle donne du diazoamidobenzol, de l'amidoazobenzol, de la diphenylamine et un corps fusible à 236°, de la formule C¹⁶H²⁰Az⁵, probablement :



que l'on peut également préparer en partant d'amidoazobenzol et de diphenylamine. La paratoluidine, dans les mêmes conditions, donne de l'eau, de la diphenylamine et du paradiozoamidotoluène.

Préparation. — Dans un ballon refroidi à 0° et contenant 1 p. de diphenylamine pulvérisée, on introduit lentement et par petites portions 15 p. d'éther azoteux commercial, brut. L'éther dissout la diphenylamine; au bout de quelque temps, il se précipite un corps cristallin que l'on recueille sur un filtre à l'aide

du vide, et qu'on lave à l'alcool refroidi à 0°. On dissout le produit dans la benzine chaude, on refroidit à 0° et on ajoute au liquide son volume d'alcool, puis on abandonne dans une large capsule de verre à l'évaporation spontanée; au bout de 24 heures, la capsule est remplie de cristaux de diphenylnitrosamine pure (Witt).

M. Witt recommande aussi les proportions de 2 p. diphénylamine, 4 p. benzine et 3 p. d'azotite d'éthyle pur.

On peut aussi dissoudre 40^{gr} de diphénylamine dans 200^{cc} d'alcool et 30^{gr} d'acide chlorhydrique de densité 1,19; on refroidit bien et on ajoute peu à peu 25^{gr} de nitrite de potasse commercial (à 90 p. 100) dissous dans environ 25^{cc} d'eau. La diphenylnitrosamine et le chlorure de potassium se déposent, on ajoute encore 30 à 40^{cc} d'eau, en laissant dans la glace. Le produit est recueilli sur un filtre et lavé avec de petites quantités d'alcool, puis d'eau; enfin, on le fait cristalliser dans la ligroïne. Le rendement atteint 85 p. 100 (E. Fischer).

Enfin on l'obtient facilement en versant la solution concentrée de chlorhydrate de diphénylamine, par petites portions et en agitant, dans une solution concentrée de nitrite de potasse additionnée d'un petit excès d'acide acétique: le produit filtré est lavé à l'eau glacée, dissous dans son poids de benzine chaude et précipité par un volume égal d'alcool.

NITRODIPHÉNYLAMINE

La paranitrodiphénylamine $C_6H_4(AzO^2)C_6H_4AzH$ fond à 132°. Elle a été obtenue par A.-W. Hofmann, et Witt l'a préparée en faisant agir la potasse alcoolique ou l'aniline sur son dérivé nitrosé. Par la réduction, elle se transforme en amidodiphénylamine, ou paraphénylènediamine monophénylée



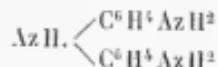
fusible à 61°.

La *paranitrodiphénylnitrosamine* se prépare en faisant agir 15^{cc} d'acide nitrique de densité 1,425, et 35^{gr} de nitrite d'amyle, sur 20^{gr} de diphénylamine dissoute dans 100^{cc} d'alcool; elle fond à 133°,5.

Parmi les *dinitrodiphénylamines*, on connaît :

Le corps $(AzO^2)^2C_6H^4AzH^2C_6H^2$, ayant les groupes AzO^2 dans les positions ortho et para vis-à-vis de l'azote; fusible à 133° (Clemm).

Deux autres isomères, obtenus par Witt au moyen de leur dérivé nitrosé, préparé en partant de la diphénylamine; elles fondent à 220° (ortho) et 216° (para). Par réduction, elles fournissent les diamidodiphénylamines symétriques:



le dérivé ortho est liquide et son dérivé acétyle fond à 203°; le para fond à 158° et son dérivé acétyle à 239°.

Un autre isomère obtenu par M. Hofmann en même temps que le dérivé mononitré.

On vend en Angleterre, sous le nom de *citronine*, un mélange de diphenylamines mono et binitrées (par nitration de la base).

La *tétranitrodiphénylamine*, $C^{12}H^7Az^5O^8$ existe sous trois formes : en combinant le chlorure de picryle à la métanitraniline, ou à la paranitraniline, on a des produits fondant à 205 et 216°; le troisième isomère, fusible à 192°, a été préparé par Gmelin et Wyse en nitrant la diphenylamine en solution acétique.

L'*hexanitrodiphénylamine* $C^{12}H^5Az^7O^{12}$ cristallise en prismes jaunes fusibles à 238°; elle est à peu près insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool. Elle se combine aux bases en donnant des sels dont un grand nombre sont cristallisés; le sel ammoniacal constitue l'*aurantia* ou *jaune impérial*, couleur superbe possédant malheureusement des propriétés toxiques qui ont obligé les fabricants et les teinturiers à l'abandonner. Elle teint les substances animales (soie, cuir). Elle détone par le choc. On la prépare par l'action prolongée de l'acide nitrique sur la diphenylamine.

Avec les hydrocarbures, elle donne des combinaisons cristallisées dans le genre de celles que donne l'acide picrique. Par exemple avec la naphtaline, on a :



La solution de la couleur ne donne aucun précipité avec les sels de plomb, de baryte, de cobalt ou nickel, mais bien par le sous-acétate de plomb ou les sels de zinc. Les acides en séparent l'*hexanitrodiphénylamine* insoluble et décolorent la liqueur.

Le dérivé sulfoconjugué de la trinitrodiphénylamine a été breveté par Nöltning et E. Salis-Mayenfeld (n° 22268). En faisant agir le chlorure de picryle sur l'aniline, on obtient la trinitrodiphénylamine de Clemm fondant à 175°. Celle-ci est incorporée lentement à 2 parties d'acide sulfurique à 40 p. 100 d'anhydride, en évitant l'échauffement; on laisse reposer et on coule dans 20 parties d'eau; on transforme en sel de chaux.

On peut aussi opérer avec 5 parties d'acide à 66° au bain-marie jusqu'à ce qu'une partie se dissolve entièrement dans l'eau.

Le même composé s'obtient en faisant réagir dans un ballon, au réfrigérant descendant, 3 parties d'acide sulfanilique (ou quantité équivalente de l'un de ses sels), 3 parties de chlorure de picryle et 2 à 2 parties et demi d'acétate de soude, en solution concentrée jusqu'à ce que le chlorure ait disparu; on peut accélérer l'opération en chauffant en vase clos à 120-150°. La bouillie soumise à la presse est purifiée par cristallisation et peut être employée telle quelle ou combinée aux bases pour former des sels; l'acide libre comme ses sels sont solubles dans l'eau, surtout chaude; les nuances sur soie et laine sont jaunes.

En remplaçant le chlorure de picryle par la naphtaline chlorotétranitrée, on obtient un acide tétranitronaphthylphénylamidosulfureux, qui teint en brun-jaune.

AMIDES DE LA DIPHÉNYLAMINE.

Formodiphénylamine ($\text{C}^6\text{H}^5\text{N}$) $^2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{Az}$ ou $\text{C}^{20}\text{H}^{11}\text{AzO}^2$. — Ce corps a été trouvé par MM. Willm et Ch. Girard dans les produits secondaires de la fabrication du bleu de diphénylanime. Il cristallise facilement, fond à 73° , bout vers 210 - 220° sous la pression de 1 à 2^cm de mercure; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et la benzine.

L'acide sulfurique le décompose en dégageant de l'oxyde de carbone; l'amalgame de sodium le réduit et le nitrate d'argent l'oxyde, et dans les deux cas la diphénylamine est régénérée; la potasse et l'eau le dédoublent à 440° en acide formique et diphénylamine. Il ne manifeste pas les réactions colorées de la diphénylamine.

Fabrication (1). — Dans un appareil, muni d'un serpentin à coholder, on chauffe 100^g de diphénylamine et 30^g d'acide formique pendant 10 heures à 120 - 160° ; on distille ensuite l'acide formique et on rectifie la formodiphénylamine dans le vide.

On l'obtient également en chauffant la diphénylamine avec l'acide oxalique 10 à 12 heures à 160° .

Acétodiphénylamine $\text{C}^{20}\text{H}^{13}\text{AzO}^2$ ou $(\text{C}^6\text{H}^5)^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{Az}$. — Ce corps cristallise bien, fond à 104° ; il s'obtient en chauffant la diphénylamine avec l'acide acétique en présence de chlorure de zinc ou d'acétate de potasse; ou avec du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique en solution dans l'acide acétique cristallisant; enfin en chauffant la formodiphénylamine avec de l'acide acétique.

Acides sulfoconjugués de la diphénylamine. — La diphénylanine donne deux acides sulfoconjugués, le mono et le di, que l'on sépare d'après la solubilité de leur sel de baryte.

L'acide monosulfureux forme un sel de baryte $(\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzS O}^3)^2\text{Ba}$ ou $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{AzS}^2\text{O}^6\text{Ba}^2$, peu soluble et cristallisé en lamelles compactes; un sel de plomb également anhydre, très peu soluble dans l'eau et formant de fines aiguilles soyeuses groupées en faisceaux; le sel de potasse $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{AzS O}^3\text{K}$ est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes. L'acide libre se dépose par la concentration dans le vide de sa solution aqueuse en une masse lamelleuse blanche qui bleuit à l'air, surtout quand on le chauffe.

L'acide disulfurcux forme un sel de baryte $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{AzS}^2\text{O}^6\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ très soluble et cristallisé en choux-fleurs. Le sel de plomb est aussi très soluble.

Les acides libres sont très stables et résistent à une température de 200° . Chauffés avec l'acide sulfurique concentré, ils donnent une coloration violette; le chlorate de potasse avec l'acide chlorhydrique et le bichromate de potasse donnent une coloration violette. Le permanganate de potasse, dans la solution chlorhydrique des acides, donne une liqueur d'un beau vert qui laisse déposer

(1) Willm et Girard, brevet n° 109172, du 13 avril 1873; addition du 15 novembre 1873.

des flocons verts. Chauffés sous pression vers 240-275° avec de l'acide chlorhydrique, ils régénèrent la diphenylamine et l'acide sulfurique.

Fabrication. — On les prépare en chauffant pendant 12 heures, vers 130-140°, un mélange de 3 p. de diphenylamine et 2 p. d'acide sulfurique à 66°. On reprend par l'eau bouillante et on sature par le carbonate de baryte; on filtre bouillant, et par la concentration de la liqueur on peut séparer l'acide monosulfo, dont le sel de baryte est moins soluble, du disulfoconjugué.

MÉTHYLDIPHÉNYLAMINE

La méthyldiphenylamine ($C_6H_5^2(C_6H_5)Az$ ou $C^{26}H^{13}Az$, forme une huile liquide à 0° et bouillant à 290°. Ses sels sont instables et décomposés par l'eau; comme ceux de la diphenylamine, ils sont incristallisables.

Chauffée à 150° avec l'acide chlorhydrique fumant, elle se décompose en chlorure de méthyle et diphenylamine.

L'acide nitrique la transforme en hexanitrodiphenylamine.

Ses vapeurs, passant à travers un tube chauffé au rouge, sont décomposées, et l'on obtient du carbazol, de la benzine, de l'aniline, du benzonitrile, de l'acide cyanhydrique, de l'hydrure de méthyle, de l'hydrogène et de l'azote.

Les agents oxydants (1) la transforment en matières colorantes bleues ou violettes; l'acide nitrique étendu donne une coloration pourpre (ce qui la distingue de la diphenylamine), enfin chauffée à 60°, puis à 100-120°, avec 1/2 p. d'iode et 2 p. de chlorate de potasse, elle donne un produit brun très riche en couleur.

Avec l'acide oxalique, elle donne le bleu de méthyldiphenylamine.

Fabrication. — On chauffe dans un autoclave à 200-250°, pendant 10 heures, un mélange de 100% de diphenylamine, 68% d'acide chlorhydrique à 21° B. et 24% d'alcool méthylique; la pression atteint 20 à 25 atm.

Le produit brut est traité par une solution de soude caustique, et on décante l'huile qui surnage. On additionne cette huile d'acide chlorhydrique; le chlorhydrate de diphenylamine cristallise; on filtre et on ajoute de l'eau; la base qui se sépare est lavée à l'eau alcaline, puis distillée.

AUTRES BASES DÉRIVÉES DE LA DYPHÉNYLAMINE.

L'éthyldiphenylamine bout à 295-297°, et est colorée en violet-rouge par l'acide nitrique.

L'amyldiphenylamine ($C_6H_5^2(C_3H_7)Az$ ou $C^{24}H^{21}Az$, est peu soluble dans l'alcool, liquide et bout vers 330-340°. L'acide nitrique la colore en bleu ardoise.

Ces deux bases s'obtiennent comme la méthyldiphenylamine.

La benzylidiphenylamine [$C_6H_5^2(C_6H_5.CH_2)Az$ ou $C^{26}H^{17}Az$, se prépare par l'ac-

(1) Bardy, brevet français 88713.

tion du chlorure de benzyle sur la diphenylamine, est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine et forme de beaux cristaux fusibles à 87° et bouillant à 240° dans le vide. Les agents oxydants la transforment en un vert bleuâtre (Girard et Willm).

Brevet allemand 44200 du 27 septembre 1887, à L. CASSELLA ET C°. — Procédés de préparation des sulfacides des bases oxydiphényles éthérifiées et de transformation de ces sulfacides en bases correspondantes.

L'acide paraphénolsulfureux se combine aux diazobenzol et diazotoluène qui se placent vis-à-vis l'oxydryle dans la position ortho.

Ces composés se laissent facilement éthérifier par l'action des bromures ou sulfates alcooliques, ou du chlorure de benzyle : ainsi en chauffant pendant quelques heures 30% de benzolazoparaphénolsulfite de soude, 150% d'alcool, 4% de soude et 11% de bromure d'éthyle, on obtient le benzolazophénétholsulfite de soude.

Les agents réducteurs, chlorure stanneux, poudre de zinc et soude caustique, etc., transforment ces composés en dérivés de la benzidine oxyalkylés et sulfoconjugués.

Ainsi 32% de benzolazophénétholsulfite de soude, 19% de protochlorure d'étain et 40% d'acide chlorhydrique donnent assez rapidement une liqueur incolore : on se débarrasse de l'étain par le zinc ou par l'hydrogène sulfuré et on obtient un acide peu soluble dans l'eau :



Chaussés avec l'eau vers 70°, ils perdent le groupe SO^3H et la liqueur se prend en bouillie cristalline de sulfate de benzidine oxyalkylée.

Ces nouvelles bases servent à la préparation de couleurs tétrazoïques.

Brevet allemand 44770 du 1^{er} novembre 1887. 1^{er} supplément au brevet 44209. — En appliquant le même procédé au produit de la diazonaphtaline et de l'acide paraphénolsulfureux, on obtient l'acide diamidoéthoxyphénylnaphthylsulfureux peu soluble.

Les acides benzolazophénolparasulfureux et toluèneazoparaphénolsulfureux se transforment par une action ménagée du réducteur en acides diamidoxydiphénylsulfureux et diamidoxyphénylcrésylsulfureux qui, chaussés avec l'eau vers 170°, se transforment en bases correspondantes.

Brevet allemand 45827 du 30 novembre 1887. 2^e addition au brevet 44209, à LA CASSELLA ET C°. — Perfectionnement dans le procédé de préparation des bases oxydiphényles.

En remplaçant dans le procédé du brevet principal l'acide paraphénolsulfureux par l'acide orthocrésyloparasulfureux, on obtient des composés analogues à ceux du brevet principal, et qui permettent de préparer les diamidodioxyphénylcrésyle et diamidodioxydicrosyle : avec les dérivés sulfoconjugués du méthyl ou éthylerésylo, on obtient les éthers de ces bases.

Brevet allemand 46869 du 3 mai 1888, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédés de préparation de métaoxydiphénylamine et de métaoxydiphénylamines alkylées, comme aussi de couleurs dérivées de ces dernières.

Ces produits que l'on prépare en faisant agir l'aniline ou la toluidine sur la résorcinine en présence de chlorure de zinc ou de calcium, peuvent s'obtenir en condensant le métamidophénol avec les amines correspondantes, et il n'est pas nécessaire d'employer des agents de condensation, mais il suffit de chauffer le chlorhydrate du métamidophénol avec les bases, ou les chlorhydrates des bases avec le métamidophénol, en autoclaves, vers 210-220°.

Métaoxydiphénylamine. — On chauffe huit heures en autoclaves, à 210-215°, 10% de chlorhydrate de métamidophénol avec 6% 1/2 à 10% d'aniline, ou 10% de métamidophénol avec 12% de chlorhydrate d'aniline.

Le produit est lavé à l'eau, sursaturé par la soude et distillé à la vapeur pour

enlever l'excès d'aniline : le résidu est sursaturé d'acide acétique et laisse alors déposer une masse brune de métaoxydiphénylamine qu'on épouse par l'acide chlorhydrique ; cette solution est précipitée par l'acétate de soude, le produit est purifié par une nouvelle distillation avec la vapeur d'eau, enfin par cristallisation.

Métaoxydiphényleparacrésylamine. — On chauffe huit heures, à 210-220°, 10^{kg} de chlorhydrate de métamidophénol avec 7^{kg}, 5 à 10^{kg} de paratoluidine. On purifie comme plus haut.

Métaoxydiphényleorthocrésylamine. — On opère de même, mais avec l'orthotoluidine.

Revendication. — Procédés de préparation de la métaoxydiphénylamine, ou de la métaoxyphényle para (ou ortho) crésylamine, consistant en ce que le chlorhydrate de métamidophénol est chauffé avec l'aniline ou la para (ou ortho) toluidine, ou que le métamidophénol est chauffé avec les chlorhydrates des amines dénommées, à une température supérieure à 200° en autoclave.

Brevet allemand en instance L, n° 5618, du 28 mars 1889, du Dr M. LANGE, à Amersfoort (Hollande). — Procédé de préparation des dérivés sulfurés de l'oxydiphénylamine.

I. On dissout dans l'eau 370 parties d'oxydiphénylamine et 80 parties de soude, puis à l'ébullition on ajoute 96 parties de soufre. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et on précipite le nouveau produit par un acide ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

II. Dans une solution aqueuse de 240 parties de soude, on introduit 185 parties d'oxydiphénylamine, puis à chaud 200 parties de soufre et on chauffe jusqu'à dissolution ; on précipite par le bicarbonate de soude le produit qu'on purifie par dissolution dans un alcali et précipitation par l'acide acétique.

III. On dissout 200 parties de soufre et 250 parties de soude dans l'eau, on filtre et on chauffe ce liquide à 150-200 degrés, en autoclave, avec 145 parties d'oxydiphénylamine ; on purifie comme plus haut.

Revendication. — 1^e Préparation de la thio-oxydiphénylamine par l'action du soufre sur les sels de l'oxydiphénylamine, éventuellement en présence de composés capables d'absorber l'hydrogène sulfuré, alcalis, sulfures ou carbonates alcalins ;

2^e Préparation de la thio-oxydiphénylamine par l'action des polysulfures alcalins sur l'oxydiphénylamine.

Nota. — La thiooxydiphénylamine est le sulfaminol de la thérapeutique.

TRIPHÉNYLAMINE

La triphénylamine C³⁶H¹⁵Az ou (C⁶H⁵)³Az, se trouve dans les queues de portions supérieures de la rectification de la diphenylamine. On la sépare aisément en dissolvant le produit dans un acide concentré, décantant la partie insoluble et la rectifiant, puis faisant cristalliser dans l'alcool. On peut la préparer par l'action du bromure de phényle sur le potassium-diphenylamine. Celle-ci s'obtient en faisant fondre la diphenylamine avec du potassium.

L'acide sulfurique colore la triphénylamine en vert bleuâtre, l'acide nitrique en vert.

La triphénylamine n'a pas du tout de propriétés basiques.

Elle cristallise en grandes tables, fusibles à 120°, distillant sans altération à une haute température ; elle est peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans la ligroïne.

PHÉNYLÉNEDIAMINES

Les phénylénediamines sont les dérivés diamidés de la benzine, et peuvent exister sous trois formes isométriques que l'on connaît toutes trois, et dont deux seulement, la para et la méta, sont susceptibles d'applications.

Leur formule est $C^{12}H^8Az^2$ ou $C^6H^4(AzH^2)^2$. Elles sont biarides.

L'orthophénylénediamine se prépare facilement par réduction de l'orthonitraniline (p. 443). Elle forme des tables très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle fond à 99° et bout à 252°.

L'acide acétique la transforme en éthénylphénylénediamine



Son chlorhydrate forme des cristaux rayonnés.

Le sulfate $C^6H^8Az^2 \cdot H^2S\Theta^4 + 1/2 H^2O$, cristallise en lamelles nacrées qui perdent leur eau un peu après 100°.

L'aldéhyde benzoïque donne un produit condensé $C^6H^4 \cdot (Az = C^6H^3)^2$.

L'acide azoteux la transforme en amidoazophénylène $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} AzH \\ Az \end{array} \right\rangle Az$ fusible à 98°, 5 (Ladenburg).

Si l'on ajoute du perchlorure de fer à la solution chlorhydrique concentrée de la base, il se dépose aussitôt de belles aiguilles rouge rubis qui sont le chlorhydrate d'une base jaune foncé, presque insoluble dans tous les dissolvants et de formule $C^{12}H^{10}Az^2$ (Griess, Rudolph). $C^{25}H^{18}Az^2O$, d'après de nouvelles recherches.

La métaphénylénediamine s'obtient par la réduction de la binitrobenzine fusible à 90°.

Elle forme des cristaux blancs, brunissant à l'air, fusibles à 63° et bouillant à 287°. Elle est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Un excès d'eau de brome la transforme en dibromophénylénediamine $C^6H^2Br^2(AzH^2)^2$, soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther.

L'acide acétique cristallisable la transforme à l'ébullition en diacetylphénylénediamine fusible à 191°. Si l'on fait bouillir 2 heures au réfrigérant à reflux, 2 molécules d'acide acétique cristallisables et 1 molécule de métaphénylénediamine, qu'on verse le produit chaud dans une capsule et qu'on ajoute 1 molécule d'acide chlorhydrique de densité 1,12, on a le chlorhydrate d'une monoacétylephénylénediamine. On recueille les cristaux sur un filtre, on les redissout dans l'eau, on ajoute 1 molécule de bicarbonate de potasse et on agite avec l'éther, celui-ci par distillation abandonne la base cristallisable et très soluble dans l'eau.

Chaussée avec le chlorhydrate d'aniline, elle donne une matière colorante violette; et avec son propre chlorhydrate, chlorhydrate de métaphénylénediamine,

vers 190-200°, elle donne du sel ammoniac et une matière colorante bleue, dont le chlorhydrate est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, et forme des cristaux microscopiques.

En traitant la métaphénylénediamine par l'acide azoteux ou son chlorhydrate par le nitrite de soude, on obtient le brun de phénylénediamine, dérivé azoïque (t. II, p. 52). Cette réaction est encore sensible avec une solution au dix-millionième, et est utilisée dans le dosage de l'acide azoteux.

Avec le diazobenzol, elle donne la chrysoïdine (t. II, p. 50).

Le chlorhydrate de métaphénylénediamine cristallise en fines aiguilles.

Préparation. — On mélange la binitrobenzine fusible à 90° avec 13 fois son poids d'étain, et on verse sur ce mélange peu à peu de l'acide chlorhydrique. Il se produit une réaction violente; quand elle est calmée, on décante le liquide et on laisse refroidir; la solution séparée des cristaux est évaporée : le chlorostannite de phénylénediamine



qui a cristallisé et celui qui reste de l'évaporation sont décomposés par l'hydrogène sulfuré; on filtre et on évapore à sec dans un courant d'hydrogène sulfuré, la solution qui abandonne ainsi du chlorhydrate de phénylénediamine.

D'après M. Hofmann, le sulfhydrate d'ammoniaque ne peut être utilisé pour réduire la binitrobenzine, car il altère la phénylénediamine et donne des produits bruns.

En chauffant pendant 3 heures à 300° la résorcine avec 4 parties de chlorure de calcium ammoniacal, on obtient 60 p. 100 de métaphénylénediamine. Avec le chlorure de calcium et l'aniline il se fait une diphenylénediamine symétrique en aiguilles fusibles à 93°.

Fabrication. — On réduit la binitrobenzine par l'acide chlorhydrique et le zinc, en amorçant la réaction par une petite quantité d'étain, qui détermine la réduction et ensuite, précipité par le zinc, rentre incessamment en réaction; le zinc est dans ce but ajouté par petites quantités à la fois. On précipite la phénylénediamine par l'addition d'acide chlorhydrique concentré.

On emploie aussi comme réducteur le fer et l'acide chlorhydrique; et pratiquement on ne sépare pas la phénylénediamine des sels métalliques : on l'emploie directement à la préparation de ses dérivés azoïques.

Paraphénylénediamine. — Elle fond à 147° et bout à 267°. Elle est assez soluble dans l'eau, surtout à l'ébullition.

L'iode de méthyle donne des phénylénediamines triméthylées et tétraméthylées, ainsi que leurs méthyliodhydrates.

L'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse la transforment en quinone.

L'acide acétique à l'ébullition la transforme lentement en dérivé diacétyle fusible à 295°. Le dérivé monoacétyle s'obtient en réduisant la paranitroacétanilide et fond à 161°: il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud.

Chauffée à 150-180° avec du soufre, elle donne une matière colorante violette; cette réaction, d'après M. Lanth, serait caractéristique des bases aromatiques diamidées dans la position para des groupes AzH_2 .

Le *chlorhydrate*, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2)^2 \cdot 2\text{HCl}$, est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique et cristallise en prismes. Avec l'eau de chlore, il donne une coloration bleue passant au rouge foncé. Le perchlorure de fer le colore en violet, et le bichromate de potasse en vert émeraude.

Le *bromhydrate* ressemble au chlorhydrate.

L'*iodhydrate* cristallise en lamelles larges, peu solubles.

Le *chloroplatinate*, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2)^2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, forme des lamelles jaune clair, très solubles et très altérables.

Préparation. — Elle se prépare par la réduction de la nitroacétanilide, à l'aide d'étain ou de fer et d'acide chlorhydrique. La réaction est assez énergique; quand elle est terminée, on déverse le liquide, on étend d'eau, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré; on filtre et on évapore; le chlorhydrate de phénylénediamine qui cristallise, décomposé par un carbonate alcalin, donne la base libre. On l'obtient aussi par réduction de l'amidoazobenzol.

Nitroparaphénylénediamine, $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^3\Theta^2$ ou $(\text{AzO})_2\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)^2$. — Elle a été obtenue en réduisant, par le sulfhydrate d'ammoniaque, la binitriline.

Elle est assez soluble dans l'alcool et l'éther. Elle détonne à haute température. Elle forme des sels monoacides décomposés par l'eau.

Phénylparaphénylénediamine. — Elle s'obtient par la réduction de la nitro-diphénylamine ou de l'orangé de diphénylamine, et fond à 61°.

Diphénylphénylénediamine symétrique. — Elle prend naissance en chauffant l'hydroquinone avec du chlorure de calcium et de l'aniline, et cristallise en lamelles qui fondent à 152° et qui par l'acide sulfonitrile donnent une coloration rouge cerise.

Ethylparaphénylénediamine, $\text{AzH}^2 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH}(\text{C}^6\text{H}^5)$. — Elle dérive par réduction de l'éthynitrophénylnitrosamine $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2) \\ \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzO} \end{array} \right\}$ Az; elle donne avec le soufre un corps bleuâtre, suivant la réaction de Lauth.

Diméthylparaphénylénediamine $\text{C}^6\text{H}^4 \left(\begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \text{Az} \end{array} \right)_{\text{CH}_3}$ ou $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Az}^2$. — Elle cristallise en longues aiguilles fusibles à 41°, bouillant à 257°. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Son dérivé acétyle fond à 130° et bout à 355°.

Ses sels sont cristallisables et très solubles dans l'eau.

Elle se colore rapidement, à l'air, en brun. Le perchlorure de fer, le chlorure de platine, colorent sa solution en violet ou rouge; cette réaction est très sensible. Le brome donne un produit rouge $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{Br}^2$. Elle colore en rouge le lignieux et a été proposée par Würster pour rechercher la pâte de bois dans le papier, et par nous pour retrouver les éléments ligneux dans le poivre.

Son chlorhydrate, chauffé à 180° dans un courant d'acide chlorhydrique, régénère la phénylénediamine.

Soumise à des influences oxydantes en présence d'aniline, elle donne un corps voisin de la safranine (Bindsehaedler); en présence de phénols, de naphtol,

d'acide gallique ou de catéchine, elle donne des matières colorantes bleues et violettes (Meldola, H. Kœchlin), et en présence de métacrésylènediamine elle se transforme en *bleu de crésylène ou toluylène* (Witt) (1).

Si l'on ajoute à sa solution de l'hydrogène sulfuré, puis du perchlorure de fer, de manière à faire réagir le soufre à l'état naissant, d'après la réaction de Lauth, on obtient le *bleu de méthylène*.

Préparation. — On mélange de la grenaille de zinc et de l'acide chlorhydrique, puis on introduit peu à peu du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline en chauffant légèrement au début, puis plus fort, afin de maintenir en solution le chlorostannite formé. On décante et on laisse cristalliser.

Les eaux mères sont saturées par l'acide chlorhydrique et laissent déposer une nouvelle quantité de sel double.

Ce sel, grossièrement pulvérisé, est introduit dans une solution de soude caustique en excès; l'oxyde d'étain se dissout et la base vient surnager sous la forme d'une huile; on épouse le liquide par la benzine, on sèche celle-ci et on la distille.

Si la base se séparait en flocons ou en masse gluante, empâtée par de l'oxyde d'étain, le mieux serait de filtrer; le liquide serait épuisé par l'éther, et le résidu sur le filtre serait traité par de l'eau chaude qui dissout le produit, et il suffirait de traiter par la soude concentrée pour mettre en liberté la base, que l'on extrait par l'éther ou la benzine.

En distillant l'éther ou la benzine, il arrive un moment où le thermomètre reste stationnaire entre 250° et 257°; l'huile qui passe reste souvent en surfusion et se prend pour l'addition d'un petit cristal de la base; il est nécessaire d'exprimer le produit dans du papier, puis de le faire cristalliser dans la benzine ou la ligroïne pour l'avoir tout à fait pur.

On peut aussi dissoudre 500^{gr} de diméthylaniline dans 2^{lit},5 d'acide chlorhydrique et 5^{lit} d'eau, refroidir avec de la glace et mélanger une solution de 350^{gr} de nitrite de soude dans 4^{lit} d'eau; après réaction, on ajoute 600^{gr} de poudre de zinc; quand le liquide est rose clair, on filtre, on évapore, on ajoute un excès de soude pour redissoudre l'oxyde de zinc, et on épouse pour la benzine qui, après distillation, abandonne la diméthylparaphénylènediamine.

En partant de 400^{gr} de diméthylaniline, on obtient de 50 à 60^{gr} de diméthylparaphénylènediamine $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Az}[\text{CH}_3]^2$.

Tétraméthylparaphénylènediamine (2) $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Az}^2$. — Elle fond à 51° et bout vers 260°. Elle donne avec le brome une matière colorante bleue.

Pour la distinction des diverses phénolènes-diamines et de leurs homologues, nous empruntons aux cours de M. E. Nölting le tableau des pages suivantes :

(1) *Ber. Chem. Gesell.*, XII, 931; XIV, 2434; Brevet allemand 15272, du 6 novembre 1880.

(2) Hofmann, *Jahresber. für Chemie*, 1863, p. 422; Wurster, *Ber. chem. Gesell.*, XII, p. 527, 2071.

TRIAMIDO BENZINE



On en connaît deux isomères :

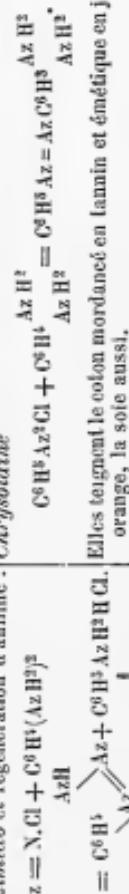
L'un, dans lequel les trois groupes sont voisins, dans les positions 1, 2 et 3; il donne avec le perchlorure de fer une coloration violette, puis brune, et avec le chlorure de chaux une coloration brune, puis grise; avec l'acide nitrique, on observe une nuance bleu sale, puis bleu foncé pur, instable. Il fond à 103° et bout à 336°; ses sels sont diacides.

L'autre isomère, vraisemblablement 1, 2, 4, donne par les agents oxydants et même au contact de l'air, un produit brun rouge; il fond à 182°.

Réactions caractéristiques des trois classes de diamines.

RÉACTIFS	ORTHOSÉRIE	MÉTASÉRIE	PARASÉRIE
Chlorure ferrique.	Coloration rouge et précipitation du chlorhydrate d'une base de constitution inconnue. Son chlorhydrate aurait pour formule $C^6H^8Az^2O + 2HCl$ et se formerait d'après l'équation $4C^6H^8Az^2 + 5O \rightarrow C^6H^8Az^6O + 2AzH^3 + 4H^2O.$		Formation de <i>Quinone</i> reconnaissable à son odeur caractéristique, surtout quand on chauffe l'essai.
Acide nitreux.	Formation de <i>Bases azimido</i> de P. Gries $C^6H^8AzH^3 + NaAzO^2 + HCl \rightleftharpoons C^6H^8Az^2 + AzH^2$	(A) Formation de <i>Diazo</i> $AzH^2 \cdot HCl + NaAzO^2 \rightleftharpoons C^6H^8Az^2 + Az, Cl \quad \text{qui réagit sur}$ une deuxième molécule de diamine en donnant un <i>Triamidoazobenzol</i> coloré en brun jaunâtre (brun Bismarck). $C^6H^8AzH^2 \cdot AzH^2 \rightleftharpoons C^6H^8Az^2 \cdot HCl \quad Az = Az,$ (B) A côté se forme toujours un <i>Tétrazo</i> par l'action de N_3^+H sur le deuxième groupe amide : $C^6H^8Az \rightleftharpoons Az, C^6H^8(AzH^2)^2 \cdot HCl$ $Az \rightleftharpoons Az, C^6H^8(AzH^2)^2 \cdot HCl$	(A) Formation d'un <i>Diazo stable</i> avec une molécule de $NaAzO^2$ ou à un monodiazoo. (B) Avec 2 molécules du réactif on a un <i>Tétrazo</i> , mais difficilement. Ces deux diazo réagissent sur les naphthalènes en solution alcaline en donnant l'un un rouge, l'autre un bleu.
Chlorure de diazobenzozol.			Il se forme des <i>Gordrons</i> de composition inconnue en même temps qu'il se dégrade de l'azote.

Base azimido et régénération d'acide :



Elles teignent le solon mordancé en tannin et émétique en jaune orange, la soie aussi.

Réactions caractéristiques des trois classes de diamines (*suite*).

RÉACTIFS	ORTHOSÉRIE	MÉTASÉRIE	PARASÉRIE
Chlorhydrate de nitro-sodiméthylaniline.	<p>Couleurs nettres.</p> <p>Il se forme en premier lieu une <i>Iudamine</i> $\text{Az} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^3\text{AzH}^2\text{AzH} \end{array} \right\rangle$.</p>	<p>En même temps une <i>Leucocindamine</i> et une <i>Amido-Etchardine</i> se forment dans la réaction :</p> $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \text{Az} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^3\text{AzH}^2\text{AzH}^2\text{AzH} \end{array} \right\rangle + \text{Az} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^3\text{AzH}^2\text{AzH}^2\text{AzH} \end{array} \right\rangle$ <p style="text-align: center;">Iudamine.</p> <p style="text-align: center;">Leucocindamine.</p> <p style="text-align: center;">Amido-etchardine.</p>	<p>Couleurs nettres.</p> <p>Il se forme en premier lieu une <i>Iudamine</i> $\text{Az} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^3\text{AzH}^2\text{AzH}^2\text{AzH} \end{array} \right\rangle$.</p>
Acide acétique glacial ou anhydride acétique.	<p>Couleurs nettres.</p> <p>Il se forme d'abord un dérivé acétylé. Celui-ci se transforme en éthéniphénolène diamine.</p>	$\begin{aligned} \text{C}^6\text{H}^4 &\xrightarrow{\text{H}} \text{AzCO. CH}^3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} \\ &+ \text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \\ \text{C}^6\text{H}^3 \end{array} \right\rangle \xrightarrow{\text{AzH}^2} \text{C}_6\text{H}^3 \end{aligned}$	<p>Dérivé acétylé dans l'un ou les deux groupes annulaires. Chauffé avec l'eau, ils régénèrent la diamine et de l'acide acétique.</p>
			<p>Dérivé acétylé connue en mélange.</p>

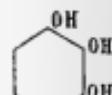
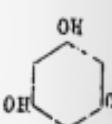
Mémoires concernant les diverses classes des dinosaures (suite).

RÉACTIFS.	ORTHOSELLÉRIE.	MÉTASSELLÉRIE.	PARASÉRIE.
Isosulfatoyanne de phényle ou essence de moutarde. Même réaction avec l'isooxyane de phényle (Urées).	Sulfures asymétriques. Les orthodiamines ne se combinent qu'avec une molécule d'essence de moultardine phénylelique.	Sulfure double. Les métadiamines se combinent avec deux molécules d'essence de moutarde.	Comme en métâ.
Benzaldéhyde.		$2 \text{C} \begin{cases} \text{Az, C}^{\text{H}}\text{H}^5 \\ \text{S} \end{cases} + \text{C}^{\text{H}}\text{H}^5 \begin{cases} \text{Az, H}^2 \\ \text{Az, H}_2 \end{cases} \rightleftharpoons \text{C}^{\text{H}}\text{H}^5 \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases} \begin{cases} \text{Az, C}^{\text{H}}\text{H}^5 \\ \text{Az, C}^{\text{H}}\text{H}^5 \end{cases}$	
		Réaction phényle-nicotinique. Base biaéide. Chauffée avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, elle régénère la diamine et la benzaldehyde. Sa formule de constitution est	Comme en métâ.
		$\text{C}^{\text{H}}\text{H}^5 \begin{cases} \text{Az, C}^{\text{H}}\text{H}^5 \\ \text{Az, C}^{\text{H}}\text{H}^5 \end{cases} \cdot \text{HCl}$	Safraïne, colorant rouge se réduisant facilement et se oxydant rapidement à l'air. Tentes les paradiamines ne donnent pas cette réaction. Il faut toujours qu'il y ait un AzH ⁵ non substitué.
			Violet de Lauth. Bleu méthylène quand les amides sont méthylées ou éthyliées. Réaction caractéristique.
		Oxidation en présence de 2 molécules de monoamine aromatique.	Rien.
		Oxidation en présence d'hydrogène sulfure (réaction de Lauth).	Rien.

PHÉNOLS

Le phénol est le dérivé hydroxylé de la benzine. Par extension, le nom a passé à tous les dérivés de la série aromatique hydroxylés dans le noyau benzénique. La benzine fournit ainsi :

Une oxybenzine		Le phénol.
Trois dioxybenzines. . . .	{	La pyrocatechine.
	Ortho	La résorciné.
	Méta	
	Para	L'hydroquinone.

Trois trioxybenzines.	{	La phloroglucine.	
		L'acide pyrogallique.	

Chacun de ces corps est en outre susceptible de substitutions à toutes les autres places du noyau, et les nouveaux dérivés subissant l'influence des radicaux entrés dans la molécule. Nous étudierons successivement les principaux de ces dérivés.

PHÉNOL

Le phénol est l'oxybenzine C_6H_5OH ou $C_6H_5O^2$.

Il cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 42° ; il bout vers 182° .

Sa densité à 18° est de 1,065; un peu d'eau le liquéfie; il en dissout 28 p. 100 pour donner un hydrate à 2 H_2O .

Il se dissout dans 20 fois son poids d'eau froide, dans 15 parties d'eau à 16° , et en toutes proportions dans l'eau à 80° , l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Il est soluble dans le double de son volume d'ammoniaque.

Ses vapeurs se décomposent à peine en traversant un tube chauffé au rouge.

Le chlore, le brome, le chlorure d'iode et l'iode donnent des produits de substitution. Le phénol et l'eau de brome donnent à froid un précipité de tribromophénol, même avec des solutions au 20.000^e de phénol; cette réaction est très

sensible; un excès de brome donne le tétrabromophénol $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ (Benedikt).

Le perchlorure de phosphore donne de la benzine chlorée C_6H_5Cl et du phosphate de phényle. Le bromure de phosphore donne également de la benzine bromée.

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 le transforme en parachlorophénol, en tubes scellés à 150°; il se forme en même temps de l'acide sulfureux.

Le phénol (ou le liquide qui en renferme 1° environ), chauffé avec son volume d'acide sulfurique concentré et une trace d'aldéhyde paroxybenzoïque, donne de l'acide rosolique; en étendant d'eau et saturant par un alcali, on voit se développer une belle couleur rose (réaction très sensible et assez caractéristique).

Le pentasulfure de phosphore donne du sulfhydrate et du sulfure de phényle.

L'acide iodhydrique à 280° le réduit en benzine, puis en hydrures de propyle et d'hexyle.

La poudre de zinc chauffée réduit les vapeurs de phénol en benzine.

Avec les chlorures de radicaux acides, il fournit les éthers phényliques correspondants.

Le phénol pur, traité par les oxydants, ne donne pas de matières colorantes, mais des produits brun sale.

Le perchlorure de fer colore sa solution en bleu violet, passant ensuite au brun (caractère de la plupart des phénols).

Le chlorure de chaux, en présence d'ammoniaque, donne une coloration bleue, analogue à celle que donne l'aniline (Berthelot). On a la même réaction avec l'ammoniaque, puis l'eau de chlore ou de brome fraîche.

L'acide nitrique donne des phénols nitrés.

L'acide chromique le transforme en phénoquinone $C_6H_4O_4$, fusible à 71°, que l'on prépare aussi par la combinaison du phénol et de la quinone.

L'action du stannate de soude a été décrite par M. Müller; elle donne en fin de compte un bleu solide.

L'acide arsénique sec, chauffé à 100° avec une fois et demie son poids de phénol à 100°, pendant 12 heures, puis à 123° pendant 6 heures, donne un produit jaune, l'acide xanthophénique. On épouse la masse à l'ébullition par 10 à 12 p. d'acide acétique; celui-ci est étendu d'eau et additionné de sel; les flocons jaunes qui se déposent sont redissous dans l'eau bouillante et abandonnés à la cristallisation.

Avec les acides oxalique et sulfurique on obtient l'acide rosolique.

En chauffant 2 p. de phénol, 2 de glycérine et 3 d'acide sulfurique à 120-130°, on obtient une masse rouge foncé soluble dans l'eau en jaune brun et dont les acides précipitent une couleur soluble dans l'alcool et l'éther, se dissolvant en rouge dans les alcalis et formant des laques avec les sels de baryte, de plomb et d'alumine.

La soude fondante transforme le phénol en phloroglucine, pyrocatechine et résorcine, tandis que la potasse donne de l'acide salicylique, de l'acide méthoxybenzoïque et deux dioxydiphénols $C_6H_3(OH)_2$.

Le phénol, dissout dans la soude étendue, absorbe la vapeur de chloroforme et donne de l'aldéhyde salicylique (1) et un acide rosolique; avec la potasse il donne un mélange d'aldéhydes salicylique et paroxybenzoïque.

Le phénate de soude吸orbe l'acide carbonique et donne du salicylate de soude; le phénate de potasse, du paroxybenzoate de potasse.

Action physiologique. — Le phénol est caustique à l'extérieur et toxique à l'intérieur. C'est un antiseptique assez énergique; aussi l'emploie-t-on beaucoup en médecine et comme désinfectant.

Il coagule l'albumine; le β naphtol ne le fait pas.

Phénates métalliques. — Les phénates de potasse et de soude s'obtiennent en évaporant à sec la solution de phénol dans ces alcalis, et chauffant la masse fondue jusqu'à vers 150°. Le phénate de potasse cristallise en petites lames minuscules fusibles vers 95°, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther. Le phénate de soude est à peu près semblable.

Les autres sels sont peu étudiés.

Extraction du phénol.

Le phénol et ses homologues se trouvent dans les lessives de soude qui ont été battues avec les huiles pendant l'épuration chimique; la portion la plus riche est celle qui a servi à purifier les portions de 150° à 220°. Le battage se faisant à chaud, les lessives sont écoulées dans des chaudières de fonte, et par le refroidissement et le repos, elles se prennent souvent en une masse solide de phénates. On chauffe celui-ci avec 5 à 6 fois son poids d'eau, on décaute les huiles qui se séparent, et on fait arriver la solution limpide de phénate dans une chaudière située au-dessous de la précédente et doublée de plomb; puis on sature aussi exactement que possible la soude par l'acide sulfurique étendu ou chlorhydrique, et on brasse bien. On laisse reposer, et le phénol vient surnager sous la forme d'une huile rouge, que l'on soutire dans une troisième chaudière inférieure; on la lave deux fois avec de l'eau (cette eau est ensuite employée à dissoudre la soude pour une autre opération), puis on séche le produit au moyen de chlorure de calcium.

Le phénol, à peu près séché, est ensuite distillé.

On recueille à part la portion qui distille de 186 à 195°, dont on remplit de grands entonnoirs coniques en métal, munis de robinets à la pointe du cône, et placés dans des caves bien fraîches, à 10° au plus. Le phénol cristallise; on fait égoutter la partie liquide par le robinet, et on comprime la masse solide. Le liquide est recueilli dans des citernes pour être soumis à une nouvelle rectification.

M. E. Kopp a conseillé d'employer, pour la saturation des lessives de soude, l'acide sulfurique provenant du battage des huiles et qui renferme des alcaloïdes divers; on ajoute à l'alcali une proportion d'acide telle qu'il se fasse du bisulfate; le phénol se sépare de la liqueur, chaude par suite de l'énergie de la réaction, sous forme huileuse; l'eau acide laisse cristalliser par le refroidissement

(1) Tiemann et Römer. Il se forme en même temps de l'orthoformiate de phényle.

une grande partie du bisulfate. On distille l'eau mère avec de la chaux et à l'aide d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne les alcaloïdes.

On peut, d'après Castelhaz (brevet de 1881), désulfurer le phénol en le battant avec du bisulfite de soude.

Monnet a proposé de le distiller sur de l'oxyde de plomb.

Le phénol ainsi obtenu renferme une proportion souvent assez forte de ses homologues supérieurs, crésylols, xylénols, etc. On a proposé d'éliminer ces impuretés par la saturation fractionnelle des lessives, en ajoutant d'abord le 1/6 ou le 1/8 de la quantité d'acide nécessaire pour avoir le sel neutre; les homologues supérieurs se séparent les premiers; avec une nouvelle quantité d'acide, on aura un mélange de phénol et de crésylol; enfin on séparera complètement le phénol pur, cristallisant après distillation, par une dernière addition d'acide.

Les cornues employées pour la distillation du phénol sont des chaudières cylindriques en fer ou en fonte, chauffées au bain d'huile ou au moins sur voûte, et le tube abducteur de la vapeur doit être très large; il communique avec un serpentin en fer ou en plomb, refroidi à l'eau courante.

On fait d'abord passer sur le phénol chauffé vers 150° un courant d'air sec, afin d'enlever l'eau autant que possible; on distille; puis on sèche le phénol distillé sur du chlorure de calcium et on le soumet à une nouvelle distillation en fractionnant les produits. Le phénol est d'autant plus pur et cristallise d'autant plus haut, que l'on resserre davantage les points de fractionnement.

M. Ch. Girard a proposé de fractionner le phénol dans des appareils munis de réchauffeurs analogues à ceux de M. Coupiet (V. p. 94). Au sortir de la chaudière, les vapeurs de phénols sont dirigées dans un serpentin, entouré de phénol pur; la bâche qui le renferme peut être chauffée par un foyer indépendant et possède un réfrigérant particulier pour la condensation de ses vapeurs (pl. 8, fig. 33). Dans ces conditions, il distille du phénol pur.

Enfin, depuis quelque temps, on prépare du phénol synthétique par la fusion à la potasse de phénylsulfite de soude; il s'en forme aussi dans la fabrication de la résorcine. On peut aussi le préparer par la décomposition du diazobenzol: ces diverses sources servent à combler le déficit produit par la forte consommation de phénol qui se fait depuis quelques années.

Brevet allemand en instance R, n° 5713, du 24 décembre 1889, du Dr PAUL RIEHM, à Oberroeblinger. — Procédé pour séparer et purifier le phénol et les crésylols de la créosote.

Les phénols sont d'abord extraits par l'alcali des huiles de créosote, puis fractionnés. On les combine ensuite à l'eau de baryte et on fait cristalliser les sels de baryte; celui du phénol se dissout dans 40 p. 100 de son poids d'eau à 100 degrés; celui de l'orthocrésylol dans 160 p. 100, celui du paracrésylol dans 325 p. 100, enfin celui du métacrésylol est très soluble et reste dans les eaux mères.

On peut aussi les séparer par saturations fractionnées, en ajoutant de l'eau de baryte bouillante par fractions et laissant cristalliser le sel formé chaque fois; le phénol se combine d'abord, puis le crésylol ortho, enfin le para.

Essai et dosage du phénol.

Le phénol doit se dissoudre sans résidu dans une lessive de soude faible, à 10 p. 100, par exemple, et distiller entièrement avant 186°; il doit fondre à au

moins 25°, le phénol pur fondant à 42° 2; mais l'eau abaisse beaucoup son point de fusion, ainsi l'acide à 95 p. 100 et 5 p. 100 d'eau est liquide.

En chauffant 1^{er} de phénol avec 1/2^{er} de nitrate de mercure solide, puis reprenant le produit par l'ammoniaque faible et laissant déposer, le liquide doit être brun et non pas rouge, ce qui indiquerait la présence d'un peu de crésylol.

Nous avons employé, il y a déjà une quinzaine d'années, un mode de dosage du phénol, qui donnait d'excellents résultats, et basé sur la transformation en tribromophénol. La solution doit renfermer au plus 1 p. 100 de phénol; on en prend une quantité telle qu'elle en renferme de 1/2 à 1^{er}; on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis de l'hypobromite de soude (brome dissous dans la soude, par exemple : eau, 100^{es}; soude, 15^{er}; brome, 15^{er}), jusqu'à ce que le brome soit en léger excès. On agite bien et on laisse reposer un moment; on recueille le précipité sur un filtre et on le lave; puis on le dissout dans un volume mesuré d'alcali normal décime titré, et on ajoute de l'acide normal décime jusqu'à ce qu'il se forme un léger louche. 1^{er} de liqueur normale correspond à 33^{es},4 de tribromophénol ou à 9^{es},4 de phénol. On peut aussi sécher le filtre dans le vide et peser le produit; 100 p. de tribromophénol correspondent à 28,4 p. de phénol; mais on a toujours des perles à cause de la volatilité du tribromophénol. Ce corps doit fondre à 95°, dans l'eau presque bouillante.

Des méthodes analogues ont été publiées, basées soit sur le titrage alcalimétrique, soit sur l'iodométric. On peut aussi transformer le phénol en phénolsulfite de baryte, dont on dose la baryte.

Le crésylol donne, dans les mêmes conditions, des dérivés bromés qui, par un excès de brome, se transforment en tribromophénol; mais leur présence dans le phénol élève le point d'ébullition du liquide.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DU PHÉNOL

Les chlorophénols sont à peu près impossibles à manier dans l'industrie et même dans les laboratoires, à cause de leur volatilité et de leur odeur pénétrante et tenace. On les prépare par l'action directe du chlore sur le phénol refroidi.

L'orthochlorophénol est liquide et bout à 176°.

Le métachlorophénol fond à 28° et bout à 212°.

Le parachlorophénol fond à 41° et bout à 217°.

Le trichlorophénol est à peine plus maniable que les précédents; il fond à 68° et distille à 244°.

Il est préférable d'employer les phénols bromés, mais le phénol a de la tendance à donner surtout du tribromophénol; il importe donc de régulariser l'action ou l'arrivée du brome. Pour le para et l'orthobromophénol, on opère comme il suit :

Le brome peut être employé à l'état liquide; mais comme la réaction est trop vive, on la modère en faisant tomber goutte à goutte le brome dissous dans le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisant ou le chloroforme, dans le phénol également dissous. Pour de plus grandes quantités, il vaut mieux opérer

soit par la vapeur de brome, soit en faisant barboter de l'air dans du brome, puis dirigeant cet air à travers le phénol pur ou dilué dans l'acide acétique; l'aspiration se fait au moyen d'une trompe dont les parties métalliques peuvent toujours être protégées en absorbant l'excès de brome dans une éprouvette tubulée remplie de potasse en morceaux. On peut également employer une soufflerie ou trompe soufflante.

En général, pour bromer un corps, l'air peut être plus ou moins chargé en brome, en le faisant arriver plus ou moins près du liquide, et même en le faisant barboter, en chauffant quelquefois le vase à brome au bain-marie ou à l'aide d'eau tiède; on peut retarder l'action en faisant arriver l'air à la partie supérieure seulement d'un flacon entouré d'eau fraîche et renfermant le brome, puis mélangeant cet air avec de l'air frais. L'appareil dont nous donnons le dessin (Pl. 12, fig. 53) est très utile dans ce but; en faisant glisser plus ou moins loin dans son caoutchouc, le tube intérieur fermant plus ou moins la partie A, on peut régler l'arrivée de l'air bromé qui arrive par C, et admettre en proportion plus ou moins d'air frais arrivant par le tube B ouvert librement dans l'atmosphère. Un bout de tuyau en caoutchouc D sort à relier les deux tubes, en permettant à C de fermer en partie ou en totalité le passage en A. À la suite de cet appareil, on peut disposer une allonge ou un flacon renfermant du verre cassé pour mélanger les gaz. Il serait facile, dans un cas donné, de remplacer l'air par un gaz inerte, passant à la fois dans le flacon à brome et dans le tube B. Il est important que l'air ne barbote pas dans le brome et que les tubes soient assez larges, sous peine de créer une différence de pression qui obligerait à fermer en partie le tube B avec un caoutchouc et une pince à vis, ou avec un robinet; ou bien de faire le tube A plus petit que C, et B plus petit que A, et de roder le bout effilé du tube C sur le cône de A.

Quand le phénol a absorbé une molécule de brome, on lave le produit à l'eau, on le dissout dans la potasse faible; on précipite par l'acide chlorhydrique, on lave à l'eau et on distille dans le vide; il passe vers 130° sous une pression de 2^{cm} de mercure. Il a une odeur presque aussi désagréable, moins acre cependant, que le chlorophénol; il irrite fortement la peau sur laquelle son contact direct détermine des ampoules. Le dérivé ortho est liquide et bout à 194° à la pression ordinaire; la para fond à 64° et bout à 235°.

Le tribromophénol $C^6 H^2 Br^3$. Il s'obtient par l'action du brome en léger excès sur le phénol; le procédé le plus simple consiste à dissoudre le brome dans la soude, à ajouter le phénol et à sursaturer le tout par l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Le précipité volumineux qui se forme est recueilli sur un filtre, lavé sous l'eau bouillante: après refroidissement, on fait cristalliser le pain dans l'alcool. On le prépare en petite quantité, en précipitant par un excès d'eau de brome la solution aqueuse de phénol. Il fond à 95° et distille sans altération; il est un peu volatil avec la vapeur d'eau. Son odeur est forte et désagréable; il est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool. Chauffé avec du brome en excès, en tubes scellés, il donne le tétra et le pentabromophénol. L'acide azotique le transforme en acide picrique. Il se dissout dans les alcalis en formant des scls cristallisables et solubles; les scls de baryte, chaux, plomb et argent sont peu solubles.

D'après Benedikt, il se combine au brome en donnant un bromure de tribromophénol $C_6H^2Br^3.OBr$ fusible à 118°, qui est insoluble dans l'eau, les alcalis et l'éther. Il cristallise inaltéré en lamelles jaunâtres, du chloroforme et du sulfure de carbone. Cristallisé dans l'alcool, il redonne le tribromophénol



Avec l'acide sulfurique, il donnerait l'hexabromophénoquinone.

Chauffé à 119° dans l'air sec sur de l'acide sulfurique, il donne du phénol tétrabromé



NITROPHÉNOLS

Les nitrophénols, $C_6H^5(AzO^2)OH$, ou $C_12H^5AzO^6$, utilisés sont au nombre de deux : l'ortho et le para. L'ortho est volatil avec la vapeur d'eau, le para ne l'est pas.

Dans un vase refroidi par un courant d'eau, on introduit 2 p. d'acide azotique de densité 1,34 et 4 p. d'eau ; on ajoute peu à peu 1 p. de phénol cristallisé et on agite bien. Après quelque temps, on décante la solution aqueuse colorée en brun ; on lave l'huile restante et on la distille dans un courant de vapeur d'eau jusqu'à ce que les gouttes qui passent soient bien incolores ; on refroidit à 0° le produit distillé, et on récolte l'orthonitrophénol qui se sépare. Le paranitrophénol non volatil est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Le rendement en chaque isomère est environ de 30 p. 100 du poids du phénol (Körner).

M. Fritsche recommande de mêler 100 p. d'eau, 2 p. de phénol pur et 3 p. d'acide nitrique fumant de densité 1,51, puis de distiller le mélange au bain de sable ; la matière résineuse, riche en paranitrophénol, se fixe aux parois de la cornue et occasionne facilement de violents soubresauts ; le dérivé volatil est recueilli comme plus haut et se forme en plus grande quantité par ce procédé.

Pour obtenir une proportion plus forte du para, M. Fritsche recommande de dissoudre 4 p. de phénol dans 100 p. d'eau, et d'ajouter une solution de 5 p. d'acide nitrique fumant, de densité 1,51 dans 20 p. d'eau ; on opère de même. Pour purifier le paranitrophénol, on sature par la soude caustique sa solution chaude filtrée ; on laisse refroidir ; le sel de soude qui cristallise est dissous dans le moins d'eau possible à 40° et décomposé par l'acide chlorhydrique ; le nitrophénol cristallise par le refroidissement.

M. Goldstein fait remarquer que la proportion du dérivé ortho est d'autant plus forte que la réaction de l'acide nitrique sur le phénol se fait à plus basse température ; à haute température, le dérivé para domine.

Brevet allemand 43515 du 25 juin 1887, à la fabrique de couleurs F. BAYER et Cie. — Procédé de préparation de l'orthonitrophénol.

La nitration du phénol ne donne jusqu'ici que les isomères en partie à peu près égale. On peut cependant obtenir l'orthonitrophénol seul en transformant le phénol en acide paraphénolsulfureux d'après Kékulé, le nitrant par l'acide nitrique seul ou mélangé d'acide sulfurique (Beilstein, *Manuel de Chimie organique*, II, p. 1070), puis appliquant à cet acide orthonitroparaphénolsulfureux la méthode d'Armstrong par la vapeur surchauffée, qui n'a pas encore été appliquée aux acides nitrosulfureux :

pour cela ou mélange un sel de cet acide avec la quantité calculée d'acide sulfurique à 60° B., on chauffe au bain d'huile à 150° et on injecte un courant de vapeur surchauffée au delà de 150°; l'orthonitrophénol distille avec la vapeur.

L'orthonitrophénol fond à 45° (Fritsche) et bout à 215°; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Sa densité est de 1,43.

Avec le brome, il donne un dérivé bromé fusible à 88°.

Il est salifiable. Le sel de potasse, $C^6H^4AzO^3K \cdot \frac{1}{2}H_2O$, cristallise en aiguilles oranges qui, vers 125°, perdent leur eau de cristallisation et deviennent rouges. Le sel de soude forme des cristaux rouge écarlate; le sel de baryte cristallise par le refroidissement de sa solution en tables rouge écarlate. Les sels de plomb et d'argent sont oranges et insolubles. Il forme des éthers : celui de méthyle fond à 9° et bout à 276° (v. p. 181), celui d'éthyle à 268°.

Le métanitrophénol se prépare (1) en dissolvant la métantraniline dans une quantité d'acide sulfurique étendu suffisante pour que par le refroidissement il se forme une bouillie cristalline épaisse; on refroidit bien, et en agitant on verse par petites portions une solution concentrée de nitrite de potasse jusqu'à ce que le liquide soit tout à fait clair; enfin on fait bouillir cette solution avec beaucoup d'acide sulfurique faible pour décomposer le dérivé diazoïque. Pour 10g de nitranylne, il faut 11^{1/2} d'acide sulfurique au 10°. Quand il ne se dégage plus d'azote, on filtre et on agite le liquide refroidi avec de l'éther; celui-ci par l'évaporation abandonne une huile où se forment bientôt des cristaux; l'eau mère peut être concentrée et en dépose encore. On fait cristalliser le tout dans l'éther ou l'acide chlorhydrique concentré. Le rendement est de 70 p. 100.

Le métanitrophénol est peu soluble dans l'eau froide et le sulfure de carbone, assez soluble dans l'eau chaude et les acides faibles, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 96° et bout sans décomposition à 194° sous une pression de 7^{cm}. Il fond sous l'eau bouillante, et forme sous l'eau chaude une huile qui ne se solidifie que vers 60°. Il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau.

Le sel de potasse cristallise en aiguilles oranges renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100° en devenant rouge.

Le sel d'argent est peu soluble et se décompose déjà à l'ébullition.

Son éther méthylique fond à 38° et bout à 258°; l'éther éthylique fond à 34° et bout à 264°.

Le paranitrophénol cristallise en longues aiguilles incolores, qui se colorent en rouge par l'action de la lumière; l'éther et l'alcool l'abandonnent de leurs solutions sous la forme de gros cristaux brunâtres. Il fond à 114°; sous l'eau, il fond à 48-50° degrés et reste facilement en fusion. Il distille sans décomposition.

Il est salifiable et peut se combiner à ses sels en donnant des sels acides cristallisés, auxquels l'éther enlève le nitrophénol en laissant le sel neutre.

Le sel de potasse $C^6H^4AzO^3K + \frac{1}{2}H_2O$ forme des croûtes cristallines jaune d'or.

Le sel de soude $C^6H^4AzO^3Na + \frac{1}{2}H_2O$ est soluble dans 45 p. d'eau et efflorescent : il ne se dissout pas dans la lessive de soude.

(1) Bantlin, *Ber. Chem. Gesell.*, XI, p. 2100.

Le sel de baryte ($C^6H^3AzO^3$) $_2Ba + 8H^2O$ cristallise en prismes brun jaune, peu solubles.

L'éther méthylique fond à 48° et bout à 260°, l'éther éthylique fond à 58° et bout à 283°.

Les dinitrophénols connus sont au nombre de cinq : les plus importants sont l'orthopara et le diortho.

Le premier, ou α -dinitrophénol, fond à 113°, détonne par la chaleur, se volatilise avec la vapeur d'eau, et se dissout dans 7,264 p. d'eau à 0°, 197 p. d'eau à 18°, et 21 p. d'eau bouillante (Grüner), dans à peu près 4 p. d'alcool bouillant. C'est l'orthoparadinitrophénol O II en 4, Az O² en 2 et 4.

On le prépare en mélangeant 30^{gr} de phénol pur avec 600^{cc} d'eau, puis on ajoute en agitant 275^{gr} d'acide azotique à 40° B. On chauffe un peu jusqu'à ce qu'il se manifeste une légère effervescence ; on enlève aussitôt le feu ; après 10 minutes, la réaction est terminée ; par le refroidissement on obtient des cristaux de dinitrophénol qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique le transforme en chloranile.

Le perchlorure de phosphore le transforme en benzine chlorodinitrée α de Jungfleisch $C^6H^3(AzO^3)^2Cl$, laquelle, chauffée avec de la potasse concentrée, régénère le dinitrophénol.

Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, il donne l'amidonitrophénol



avec les agents réducteurs le diamidophénol $C^6H^3(AzH^2)^2OII$.

Le cyanure de potassium donne à chaud le métapurpurate de potasse $C^6H^5Az^4O^4K + H^2O$, cristaux mordorés, solubles dans l'eau et l'alcool avec une couleur cramoisie très intense ; ce sel se décompose facilement et est trop instable pour servir à la teinture (Oppenheim et Pfaundler).

Les dinitrophénates sont jaunes, cristallisables, presque tous solubles dans l'eau, et teignent les tissus en jaune ; ils sont détonants.

Le sel d'ammoniaque cristallise en aiguilles fines, peu solubles dans l'eau et l'alcool froid.

Le sel de soude $C^6H^3(AzO^2)^2O K + H^2O$ forme des aiguilles soyeuses jaune clair.

Le sel de baryte cristallise avec 5, 6 ou 7 molécules d'eau ; ce dernier est soluble dans 320 p. d'eau à 7°.

Le sel de plomb neutre renferme 6 molécules d'eau de cristallisation. Laurent a décrit deux sels basiques.

Les éthers éthylique et méthylélique sont cristallisés : celui-ci fond à 88°.

Le β -dinitrophénol se forme en même temps que l' α en nitrant l'orthonitrophénol. On chauffe dans une capsule 20-25^{gr} de ce dernier avec 1 p. d'acide azotique à 38° B. ; il se forme une couche huileuse, dense, qu'on lave à l'eau glacée et qu'on fait bouillir avec de l'eau pour chasser le restant de nitrophénol ; le résidu est chauffé avec du carbonate de baryte et les sels de baryte séparés par l'alcool qui dissout assez bien le sel α et laisse le β ; l'acide chlorhydrique

separe le dinitrophénol que l'on fait cristalliser; le rendement est de 43 à 47 p. 100.

Il fond à 63°,9; il est plus soluble dans l'eau froide et moins soluble dans l'eau bouillante que l'α; il fond sous l'eau et n'est que peu entraîné par les vapeurs aqueuses. On le fait bien cristalliser dans le chloroforme.

C'est le diorthonitrophénol, $\text{O} \text{H}$ en 1, AzO^2 en 2 et 6.

Les sels sont jaunes ou rouges, cristallisés et solubles.

Le sel de baryte $[\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzO}^2)^2\text{O}]^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ est jaune d'or, se dissout dans 355 p. d'eau à 7°, est un peu plus soluble à chaud et presque insoluble dans l'alcool.

Le sel de plomb est anhydre et orangé.

Le sel de potasse est anhydre; il forme des aiguilles rouges aplatis qui, dans certaines directions, réfléchissent de la lumière bleue et, dans d'autres, de la jaune; il est donc trichroïque; c'est un très beau sel soluble dans 60 p. d'eau à 6°.

Le sel de soude renferme 3 H^2O et est rouge ponceau.

L'éther méthylique fond à 118°.

Les deux dinitrophénols, avec l'acide nitrique, se transforment en *trinitrophénol* ou acide picrique.

ACIDE PICRIQUE

L'acide picrique $\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzO}^2)^2\text{O} \text{H}$ ou $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{Az}^2\text{O}^{14}$ cristallise en paillettes ou en lamelles jaune pâle; on peut aussi l'obtenir en prismes jaunes. Sa saveur est extrêmement amère.

Il fond à 122°,5 et peut se sublimer; mais, chauffé brusquement, il détonne violemment en donnant du charbon, de l'azote, du dioxyde d'azote, de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique et un gaz combustible. C'est la base de la mélinite (Turpin).

Il se dissout à 5° dans 166 p. d'eau.

—	45°	86	—
—	26°	73	—
—	77°	26	—

La couleur de la solution est jaune franc, bien plus foncée que celle de l'acide en lamelles; elle est encore jaune à 0,00001 d'acide.

L'alcool le dissout aisément; il cristallise de ce dissolvant en gros prismes courts, dégénérant quelquefois en tables pentagonales ou en lames minces ressemblant à des feuilles de fougère.

L'éther, la benzine, l'alcool amylique, le dissolvent en grandes quantités et l'enlèvent à sa solution aqueuse.

L'acide sulfurique à 66° le dissout, et l'addition d'eau le précipite; l'acide picrique est tout à fait insoluble dans un mélange d'acide sulfurique et de 11 p. d'eau.

L'acide azotique le dissout en grandes quantités.

Le chlore, le chlorure d'iode, le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique donnent la chloropicrine ou nitrochloroforme $\text{C} \text{Cl}^3(\text{AzO}^2)$.

Avec le chlorure de chaux, on obtient un mélange de chloranile (perchloroquinone $C_6Cl^4O^2$) et de chloropicrine.

Pour préparer cette dernière, dans une grande cornue tubulée de 2^{lit} au moins, on introduit une bouillie de 100^{gr} de chlorure de chaux, on place la cornue dans un bain-marie froid et on adapte un réfrigérant de Liebig, puis on verse par la tubulure une solution de 10^{gr} d'acide picrique dans 400 à 500^{gr} d'eau; la réaction est très violente, et il distille avec de l'eau une huile dense jaunâtre : on chauffe l'eau du bain-marie pour terminer la réaction; on en obtient environ 15^{gr}. La chloropierce bout à 112°, et a pour densité 1,66; ses vapeurs irritent violemment les yeux et le nez, aussi faut-il bien fermer l'appareil. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; les alcalis aqueux ne l'attaquent pas; en solution alcoolique on obtient du chlorure, du nitrate et probablement du formiate alealin. Elle se décompose à 150° en donnant de l'oxychlorure de carbone $C\Theta Cl^2$ et du chlorure de nitrosoyle $Az\Theta Cl$.

Le brome, l'hypobromite de soude, donnent de même du bromanile et de la bromopicrine.

Le perchlorure de phosphore le transforme en benzine chlorotritrifiée ou chlorure de picryle, fusible à 83°, qui se combine aux hydrocarbures et se décompose à la façon des alcools tertiaires ou des chlorures acides en régénérant l'acide picrique quand on le chauffe avec une solution de carbonate de soude; avec l'ammoniaque, il donne la picramide $C^6H^2(AzO^2)^2AzH^2$, dont les cristaux sont jaunes par transmission et violettes par réflexion.

On peut arriver à réduire successivement les trois groupes $Az\Theta^2$ qui le composent, et obtenir le triamidophénol. Avec les sulfures, ou le glucose en présence de potasse, on s'arrête au premier terme, l'acide picramique ou amidodinitrophénol, dont les solutions aqueuses sont rouge sang (p. 476); les sels ferreux en présence de la chaux, le chlorure et l'acétate ferreux produisent la même réaction qui sert à reconnaître l'acide picrique.

L'acide picrique, chauffé avec le cyanure de potassium, prend une coloration rouge sang et fournit un nouvel acide extrêmement détonant, l'acide isopurpurique (p. 470).

Par ingestion d'acide picrique, la peau et le blanc des yeux se colorent en jaune.

Picrates. — L'acide picrique, contenant un oxydryle phénolique adjoint à trois groupes $Az\Theta^2$, possède des propriétés acides énergiques. Il précipite la plupart des alcaloïdes de leurs solutions; il sert à caractériser les sels de potasse. Il forme avec les bases des sels cristallisés.

Le sel d'ammoniaque cristallise en prismes assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; il se sublime complètement entre 190 et 250° et détonne à 315°. Il détonne assez bien par le choc, ou par l'approche d'un corps en ignition. On le prépare en saturant l'acide picrique par l'ammoniaque et faisant cristalliser.

On l'a proposé comme fébrifuge, pour remplacer la quinine.

Il a été employé pour la fabrication de poudres, mélangé avec du salpêtre et du charbon. Un mélange de 54 p. de picrate d'ammoniaque et de 46 p. de salpêtre donne une excellente poudre à tirer; il ne reste que du carbonate de potasse, et

les gaz sont composés d'acide carbonique, d'azote et d'hydrogène; elle donne beaucoup moins de fumée, elle est moins hygrométrique et brûle avec une vitesse de 6^{cm} par seconde à l'état de galette, la poudre brûlant à 11^{mm} par seconde.

On prépare de magnifiques feux de Bengale verts en mélangeant 25 p. de picrate d'ammoniaque, 67 p. de nitrate de baryte et 8 p. de soufre; la vitesse de combustion est de 4^{cm}; il ne donne que peu de fumée et pas d'odeur.

Pour les feux de théâtre ne donnant pas de fumée, on recommande : feux jaunes, parties égales de picrate d'ammoniaque et de picrate ferreux; feux verts, 48 p. picrate d'ammoniaque et 52 p. nitrate de baryte; feux rouges, 54 p. picrate d'ammoniaque et 46 p. nitrate de strontiane.

Le sel de soude est soluble dans 12 p. d'eau et presque insoluble dans une solution concentrée de carbonate de soude. On l'a vendu longtemps en Allemagne comme acide picrique pour la teinture; mais il est beaucoup plus détonant par le choc que cet acide, et l'on a dû, à la suite de plusieurs accidents arrivés pendant le transport par voie ferrée, renoncer à son usage. On le prépare en saturant 100^{kg} d'acide picrique en solution bouillante par 123^{kg} de cristaux de soude; on enlève une résine, puis on ajoute encore 60^{kg} de cristaux et on laisse refroidir; ou le recueille comme le sel de potasse. L'eau mère sert à redissoudre de nouvel acide picrique.

Le picrate de potasse forme de beaux prismes jaunes, solubles dans 270 p. d'eau froide, 14 p. d'eau bouillante, et 1.000 p. d'alcool; il est très détonant par le choc et par la chaleur, vers 315°, en donnant de l'azote, du bioxyde d'azote, de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, et laissant un mélange de carbonate de potasse et de charbon; on obtient une explosion assez violente en en faisant détoner 1^{kg} renfermé dans un papier plié, sous le choc du marteau.

A 290° il devient rouge orange et reprend sa couleur par le refroidissement.

On l'a employé pour la fabrication de poudres brisantes destinées aux torpilles.

Il est maniable et transportable quand il renferme encore 43 à 44 p. 100 d'eau; c'est dans cet état qu'on le livre au commerce. On le fabrique en saturant 100^{kg} d'acide picrique dissous dans 200^{kg} d'eau bouillante par 61 à 62^{kg} de potasse perlace ou de carbonate de potasse exempt de soude, puis laissant cristalliser. On peut aussi le préparer par double décomposition entre le picrate de soude et le chlorure de potassium : on prend 100^{kg} de picrate de soude et 30^{kg} de chlorure de potassium.

Le picrate de potasse qui s'est déposé est récolté avec des pelles en bois, mis à égoutter sur des toiles, un peu lavé, enfin séché à l'air libre dans des auges en plomb chauffées par un double fond à la vapeur et remué par des hommes chaussés de sabots et armés de pelles en bois; il ne faut pas qu'il soit en contact avec du fer, car le moindre choc pourrait le faire détoner. On l'amène ainsi à renfermer seulement 45 p. 100 d'eau; alors il ne présente plus d'humidité apparente; on l'emballé et on l'expédie.

Les locaux où l'on manipule le picrate de potasse doivent être tout au plus recouverts de toitures légères (bois et carton bitumé), mais il vaut mieux opérer à l'air libre.

Le sel neutre de baryte $[C^6H^2(AzO^{3-})_2Ba + 5H^2O]$ est très soluble dans l'eau ; il se prépare en saturant par le carbonate de baryte une solution bouillante d'acide picrique et laissant cristalliser. On obtient des prismes à quatre pans d'un jaune foncé ou des lamelles ; à 100°, l'eau de cristallisation se dégage. Chauffé, il fond, puis détone. Les prismes, d'après Carey Léa, sont dichroïques, jaunes, avec les faces terminales rouges. Chauffé avec de l'eau de baryte, il donne un sel basique insoluble.

Les sels de strontiane et de chaux ressemblent entièrement au sel de baryte.

Le sel d'alumine $(C^6H^2Az^3O^7)_2Al^3O + 16H^2O$ est basique et soluble.

Le sel de chrome est vert et incristallisable ; avec le sulfate de chrome et le picrate de baryte on peut obtenir quelques aiguilles vertes.

Le sel de cuivre ressemble au sel de baryte ; il renferme aussi 5 H²O. Il est vert et fond à 110°. Il est soluble dans l'alcool et peut être ainsi séparé d'un sel basique insoluble.

Les sels ferreux et ferrique sont cristallisables. Le sel ferreux est verdâtre ; le sel ferrique forme des aiguilles jaunes douées d'une réflexion améthyste. On les prépare par double décomposition des sulfates avec le picrate de baryte.

Le sel de plomb est soluble ; il existe plusieurs picrates basiques peu solubles.

Un grand nombre de picrates peuvent se combiner à l'ammoniaque et donner des sels ammoniacaux comparables au sulfate de cuivre ammoniacal. Ainsi, ce dernier sel, avec le picrate d'ammoniaque, laisse cristalliser des aiguilles jaune verdâtre de la formule



Le sel d'argent C⁶H²Az³O⁷Ag, 2AzH³ est jaune clair, peu soluble.

L'acide picrique forme un éther éthylique fusible à 78°,5.

Il se combine également aux hydrocarbures, en donnant des composés d'addition souvent fort utiles pour caractériser ou purifier ces corps.

Le picrate de benzine s'obtient en faisant cristalliser une solution chaude d'acide picrique dans la benzine.

Le picrate de naphtaline cristallise en belles aiguilles jaunes d'or, en mélangant les solutions alcooliques saturées à 30° de ses deux composants.

Le picrate d'anthracène est caractéristique et s'obtient en dissolvant à chaud l'anthracène dans une solution saturée à 40° d'acide picrique ; ses cristaux forment de belles aiguilles rouge rubis et fondent vers 170°.

Le picrate de rétène cristallise en aiguilles jaune orangé par le refroidissement des solutions alcooliques du carbure et de l'acide picrique.

Le picrate de chrysène s'obtient comme celui d'anthracène ; il cristallise par le refroidissement en très petites aiguilles jaunes groupées en houppes. Si ce carbure est impur, mélangé de benzérythrène, par exemple, les houppes deviennent brunâtres et diminuent jusqu'à ressembler à des boules hérisseées de petites aiguilles, dont on ne peut voir que la pointe ; on observe aussi quelquefois de petites aiguilles courtes et larges, brunes et transparentes (Fritsche et Berthelot).

Le picrate de fluorène cristallise en aiguilles jaunes ou rouges, suivant qu'il est préparé dans l'éther ou l'alcool ; il fond à 81° (Barbier).

Préparation. — L'acide picrique s'obtient en faisant réagir l'acide nitrique sur un grand nombre de composés aromatiques, même dérivés des homologues de la benzine; ainsi l'indigo en fournit de notables quantités, et c'est ce corps qui, le premier, a servi à le préparer entre les mains de Haussmann, en 1788. Le procédé de préparation le plus simple dans les laboratoires, consiste à nitrer soit le phénol, soit son acide sulfoconjugué.

On prépare d'abord l'acide phénolsulfureux en chauffant à 100° un mélange de 1 p. de phénol et 1 p. d'acide sulfurique; on étend ensuite avec 2 à 4 p. d'eau, on verse après refroidissement dans 3 à 4 p. d'acide azotique, en agitant et refroidissant au besoin; on chauffe un peu pour compléter la réaction. Par le refroidissement, la couche huileuse formée se prend en cristaux jaunes, qu'on laisse égoutter, qu'on lave et qu'on presse.

Fabrication. — Nous ne décrirons que la fabrication par le phénol pur, tous les autres étant abandonnés aujourd'hui.

Procédé Guinon. — On opère dans des matras disposés sur deux rangs dans un grand bain de sable; tous ces matras communiquent par des tubes avec un grand vase en grès où se rassemblent et se condensent les vapeurs acides.

Dans chaque matras on introduit 3 p. d'acide azotique à 36° et on fait tomber goutte à goutte 1 p. de phénol; dès que celui-ci ne produit plus de sifflement en tombant, on arrête l'écoulement et on chauffe doucement le bain de sable; on verse ensuite le contenu du matras dans un grand cristallisoir. L'acide picrique se dépose par le refroidissement, partie sous forme de résine, partie à l'état cristallisé. On le purifie comme le suivant :

Procédé actuel. — On opère la nitration de l'acide phénolsulfureux dans des cornues en grès, de 50 litres, disposées dans des bains de sable; ces cornues sont fermées par des chapiteaux portant deux tubulures, l'une portant un tube muni d'un robinet pour introduire le liquide, l'autre communiquant avec un gros tube qui enlève les vapeurs nitreuses. La sulfoconjugaison se fait dans des bonbonnes en grès de 50 litres, chauffées à la vapeur, ou dans des bâches en bois doublé de plomb, chauffées par un serpentin à vapeur dans le fond.

Dans ces appareils on introduit parties égales de phénol et d'acide sulfurique à 66° B., puis on chauffe à 100° jusqu'à ce que la réaction soit complète et que le produit se dissolve entièrement dans l'eau. On laisse refroidir, on ajoute deux fois son poids d'eau, et on fait arriver, en réglant la vitesse du filet, dans l'acide nitrique en léger excès. Il se dégage d'abord quelques vapeurs nitreuses; quand la réaction s'est calmée, on peut chauffer au besoin, pour la terminer, jusqu'à ce que les vapeurs aient disparu. On laisse refroidir, l'acide cristallise.

Quelques fabricants mélangent le phénol et l'acide sulfurique, et font arriver dans ce liquide l'acide nitrique, en refroidissant, et agitant mécaniquement la masse; le tout se fait dans des vases en fonte analogues à ceux qui servent à faire la nitrobenzine; l'opération se conduit de même.

L'acide picrique est purifié par transformation en sel de soude, que l'on décompose par l'acide chlorhydrique.

On dissout 100^{1/2} d'acide picrique dans l'eau bouillante avec 105^{1/2} de cristaux de soude; il reste une matière résineuse non dissoute, que l'on sépare par filtration ou décantation; puis on ajoute encore 60^{1/2} de cristaux; le picrate de

soude, peu soluble dans la solution de carbonate, cristallise presque en entier par le refroidissement; les eaux mères, renfermant encore 50^{1/2} environ de carbonate de soude, sont employées à redissoudre de nouvel acide picrique; on peut précipiter par un sel de potasse la faible quantité de picrate de soude qu'elles renferment encore.

Les 475^{1/2} de cristaux de soude indiqués peuvent se remplacer par 65 à 70^{1/2} de soude Solvay à 98 p. 100.

La chaux ne peut être employée; elle forme un sel basique insoluble, et il est nécessaire de séparer l'excès de chaux par l'acide nitrique ou sulfurique, ce qui occasionne des pertes.

La potasse donnerait de bons résultats si l'on pouvait filtrer la solution de picrate de potasse bien bouillante, le refroidissement amenant de suite la cristallisation du sel.

Le picrate de soude ainsi déposé est dissous dans l'eau bouillante et décomposé par un excès d'acide sulfurique. L'acide picrique, à peu près insoluble dans le bisulfate de soude et dans l'acide sulfurique étendu de 11 à 17 volumes d'eau, cristallise entièrement par le refroidissement; on le recueille, on le lave à l'eau froide, on le presse et on le sèche à l'air et à la température ordinaire.

Ajoutons ici que la Leed's C° à Brooklyn a breveté en Allemagne (n° 26486 du 4 avril 1883) sous le nom d'échurine le produit de l'action de 22 p. d'acide nitrique à 36° sur 3 p. de flavine (dérivée du quercitron) mélangé de 5 p. d'acide picrique; auquel la nitroflavine se mélange ainsi intimement.

Essai. — L'acide picrique doit se dissoudre sans résidu dans l'eau bouillante aiguisée d'acide sulfurique. Sa solution aqueuse ne doit pas précipiter par les sels de baryte, même en présence d'ammoniaque. Il doit se dissoudre entièrement dans 20 p. d'éther ou 40 p. de benzine.

Pour l'essai colorant, on teint 10^{cr} de soie ou de laine avec 1 décigr. du produit, et on compare avec un type; ou bien on imprime sur laine, à la planche plate, avec une couleur formée de 5^{cr} d'acide dans 100^{cr} d'eau bouillante, mêlée de 200^{cr} d'eau de gomme épaisse, et passée au tamis; on vaporise et on lave, puis on compare avec un type.

Emploi. — La teinture en use d'immenses quantités. Il entre, en outre, dans la composition de la mélinite et d'autres agents explosifs.

Acide isopurpurique.

On dissout 2 p. de cyanure de potassium dans 4 p. d'eau à 60°, et on verse par petites portions, en agitant, la solution de 1 p. d'acide picrique dans 9 p. d'eau bouillante; le mélange devient rouge, dégage de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. On la presse dans un linge, on la sèche dans du papier-filtre, on la lave à l'eau froide, et on la fait cristalliser dans l'eau bouillante.

L'isopurpurate de potasse $\text{C}_8\text{H}_5\text{Az}^5\text{O}^6\text{K}$ ainsi obtenu, cristallise en lamelles vertes ou en tables cristallines d'un rouge foncé. Vers 215° il détonne. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et l'alcool étendu;

il est insoluble dans les solutions concentrées de carbonate de potasse, et est précipité par les sels d'argent, de plomb, de mèreure et de baryte.

L'acide libre n'a pas encore pu être isolé. Il est probable qu'il est bibasique, les sels obtenus sont acides, et il est très difficile de préparer les sels neutres.

Rappelons que le dinitrophénol donne dans les mêmes circonstances l'acide métapurpurique (p. 164).

Sel de soude $C^8H^4Az^3O^6Na$, plus soluble que le sel de potasse, il se prépare de même; ses cristaux sont vert-métallique.

Sel d'ammoniaque $C^8H^4Az^3O^6(NH_4)$, isomère avec la murexide : il est peu soluble à froid, et détonne par la chaleur, comme de la poudre; il forme des cristaux cunéiformes bruns-rouges à reflets métalliques, semblables à la murexide.

Sel de baryte, précipité énabré à reflets verts métalliques, soluble dans l'eau bouillante, et déflagrant par la chaleur avec une belle lumière verte.

Sel de chaux $(C^8H^4Az^3O^6)^2Ca + 3H^2O$, aiguilles vertes très peu solubles à froid.

Sel de plomb. — Très peu soluble, se dissolvant dans l'eau bouillante. L'hydrogène sulfuré ne le décompose qu'incomplètement.

Sel d'argent. — Insoluble à froid, détonant, soluble dans l'eau bouillante.

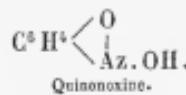
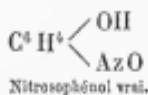
Les isopurpurates ont été étudiés surtout par M. Illasiwetz et par M. Baeyer, sous le nom d'acide pierroyanique.

Le sel d'aniline a donné de meilleurs résultats en teinture que les autres sels.

M. Guinon jeune a breveté (1) cette fabrication que M. Castelhaz a également essayée, sous le nom de grenat soluble. Mais les propriétés détonantes de ces sels en ont rendu l'emploi et le transport impossibles; même en le mettant en pâte avec de la glycérine, on n'a pu éviter les explosions, aussi ces couleurs sont-elles totalement abandonnées.

NITROSOPHÉNOL

Le nitrosophénol, renfermant les deux groupes substitués dans la position para possédait autrefois la formule $C^4H^3O^4$ ou $C^6H^4(AzO)OH$, les deux groupes



substitués était dans la relation para ; mais on s'accorde aujourd'hui à le considérer comme une quinonoxyme renfermant un groupe $Az.OH$; ses réactions s'interprètent du reste également dans les deux systèmes. Il cristallise en lamelles brunes, qui fondent vers $120-130^\circ$ en se décomposant avec une légère explosion ; il est assez soluble dans l'eau, soluble dans l'éther qui l'enlève à sa solution aqueuse.

L'acide nitrique le transforme en paranitrophénol.

(1) France, 62894, du 2 mai 1864.

Le sel de soude $\text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ forme de courtes aiguilles rouges, solubles dans l'alcool et l'acétone, et insolubles dans la lessive de soude; le sel de potasse, des tables vertes; le sel d'ammoniaque est soluble, vert, et perd son ammoniaque à l'air; le sel de baryte est rouge, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; le sel d'argent se précipite sous la forme d'une poudre brune.

La solution du sel de soude peut être chauffée à l'ébullition sans décomposition; elle donne des précipités dont la nuance varie du brun jaunâtre au brun rouge foncé, avec la plupart des sels métalliques : les acides faibles en précipitent le nitrosophénol.

La potasse à 180° le transforme en azophénol



L'acide chlorhydrique réagit violemment sur le nitrosophénol, et le transforme en dichloramidophénol $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2(\text{AzH}^2)\Theta\text{H}$; en solution dans l'alcool méthylique ou éthylique, il donne le dichloramidoanisol $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2(\text{AzH}^2)\Theta\text{CH}^3$ ou le dichloramidophénoléthol $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2(\text{AzH}^2)\Theta\text{C}^2\text{H}^5$.

L'acide nitreux le transforme en nitrate de diazophénol.

Avec l'acétate d'aniline, au bain-marie, il donne l'oxyazobenzide :



et une matière cristallisante en lamelles rouges, fusibles à 224°, et se décomposant à une température plus élevée, à laquelle on a donné le nom d'azophénine, et dont la formule est $\text{C}^{36}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}$; ce produit est soluble dans le toluène et le xylène, insoluble dans les alcalis, l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique concentré. L'alcool saturé de gaz acide chlorhydrique dissout l'azophénine et se colore en violet; sa solution sulfurique est violette et se mèle à l'eau sans changer de couleur; si l'on chauffe, elle passe au bleu et l'eau donne une liqueur bleue. A froid, l'acide azotique ne la dissout pas, mais la décompose à chaud. L'étain et l'acide chlorhydrique donnent une solution jaune. On l'obtient également par l'action de l'acétate d'aniline sur la nitrosodiméthylaniline. Nous reviendrons sur ce produit dans le deuxième volume.

Le nitrosophénol avec la paratoluidine, dans les mêmes conditions, donne un oxyazobenzoltoluène, un produit fusible à 131° et l'azophénine de la paratoluidine, $\text{C}^{10}\text{H}^{8}\text{Az}^2\text{O}$, fusible à 249°.

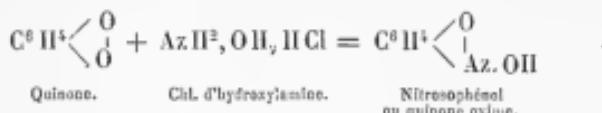
Préparation. — Le nitrosophénol peut se préparer soit par la nitrosodiméthylaniline et les alcalis, soit par le phénol et l'acide nitreux.

1° On fait bouillir un mélange de 10 p. de lessive de soude de densité 1,25 avec 90 p. d'eau, et dans cette liqueur on introduit du chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline. Il se dégage de la diméthylamine pure; le résidu refroidi est acidulé légèrement par l'acide sulfurique faible, ensuite épaisse par l'éther qui, par distillation, abandonne le nitrosophénol.

2° On dissout 5 p. de phénol et 20 p. de nitrite de potasse dans 1000 p. d'eau, on refroidit avec de la glace, et on introduit en agitant et par petites portions 10 à 12 parties d'acide acétique ordinaire étendu de 10 fois son poids d'eau. Au

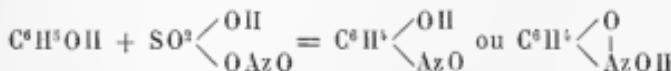
bout d'un moment, on filtre, on épouse par l'éther et l'on traite cet éther par la soude concentrée, le précipité formé est recueilli dans des assiettes en terre poreuse jusqu'à ce qu'il soit tout à fait sec; il reste ainsi du nitrosophénate de soude que l'on décompose par l'acide sulfurique faible; par l'agitation avec l'éther et la distillation de ce dernier, on obtient des lamelles assez grandes de nitrosophénol.

3^e Un autre mode de formation consiste à faire réagir la quinone sur le chlorhydrate d'hydroxylamine :



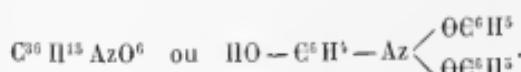
C'est ce dernier procédé de préparation qui a permis d'assurer avec certitude au nitrosophénol la formule d'une quinonoxime.

4^e On peut encore préparer le nitrosophénol en employant le sulfate de nitrostyle :



D'après H. Köhlcr (brevet 23469 du 31 mai 1883) on dissout 20 p. de sulfate de cuivre dans 120 p. d'eau, on ajoute 10 p. de phénol et 7 p. de nitrite de soude : on chauffe vers 40° au plus, jusqu'à ce qu'une tâte ne donne plus d'acide nitreux par les acides. Le précipité de nitrosophénate de cuivre qui se sépare par le refroidissement est décomposé par un acide.

L'action incomplète du sulfate de nitrostyle en solution sulfurique donne naissance au composé de Liebermann ; on obtient celui-ci en versant la solution dans l'eau et lavant le précipité rouge brun ; celui-ci, desséché, est épousé par l'éther ; on enlève à ce dernier des résines et de l'acide sulfurique par agitation avec une solution de carbonate de soude et on distille. Le résidu amorphe se dissout dans l'alcool et l'éther ; l'acide sulfurique et les alcalis le dissolvent en bleu. Il a pour formule :



La partie insoluble dans l'éther est plus riche en oxygène ; reprise par l'alcool et agitée avec du carbonate de baryte, elle forme une masse noirâtre soluble en vert dans l'acide sulfurique, en brun dans les alcalis.

En nitrant le produit rouge brun tel qu'il se précipite, on obtient une matière colorante verte (brevet allemand 36760, du 21 octobre 1883, à R.-J. Petri).

AMIDOPHÉNOLS

A chaque nitrophénol correspond un amidophénol.

L'orthoamidophénol s'obtient en réduisant l'orthonitrophénol par l'étain et l'acide chlorhydrique : il fond à 170° et peut se sublimer ; il se colore en brun à

l'air. Il se dissout à 0° dans 59 p. d'eau ou 23 p. d'alcool, et est très soluble dans l'éther. Son chlorhydrate cristallise en longues aiguilles, qui se dissolvent à 0° dans 65 p. d'eau ou 236 p. d'alcool. L'acétate se dissout à 0° dans 65 p. d'eau et fond à 150°.

Le dérivé diméthylé OH.C⁶H⁵Az(CH³)² fond à 45° et se colore en rouge-violacé par le perchlorure de fer.

Le paramidophénol est soluble dans l'eau chaude et les alcalis; sa solution aqueuse brunit à l'air; elle se colore en violet par l'action de l'acide azotique.

Ce corps forme des combinaisons cristallisées, véritables sels, avec les acides; ces produits sont la plupart solubles, cristallisables, instables lorsqu'ils ne sont pas en présence d'un excès d'acide; l'addition d'un alcali à leur solution donne une magnifique coloration bleue que les acides font disparaître.

Le métamidophénol a pris une certaine importance industrielle. Il se prépare d'après les brevets suivants :

Brevet allemand 44792 du 18 mars 1888, de la SOCIÉTÉ BALOISE POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, CÉDÉ À LA FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation du métamidophénol et des métamidophénols alkylés.

Bantlin a isolé le chlorhydrate de métamidophénol (*Berichte*, t. II, p. 2101) par le métanitrophénol, l'étain et l'acide chlorhydrique, et mentionne seulement que le produit libre est facilement décomposable.

Nous avons trouvé qu'on peut l'obtenir très facilement par fusion à la potasse de l'acide métamidobenzolsulfureux, sous forme de cristaux blanches durs qui, contrairement aux assertions de Bantlin, sont très stables à l'air.

Métamidophénol. — On fait fondre 20% de soude caustique avec 4% d'eau dans une chaudière en fonte. On chauffe à 270° et on ajoute 10% d'acide métamidobenzolsulfureux bien sec ou de son sel de soude; on chauffe encore 1 heure à 280-290°. La masse fondue est dissoute dans l'eau et la solution est traitée par l'acide chlorhydrique pour éliminer des résines, puis décomposée par le carbonate ou bicarbonate de soude et épaisse par l'éther. Une cristallisation dans l'eau suffit à purifier le produit.

Diméthylmétamidophénol. — On part de l'acide diméthylamidophénylsulfureux que l'on prépare en mélangeant 10% de diméthylaniline avec 65% d'acide sulfurique à 30 p. 100 d'anhydride. On chauffe vers 50-60° jusqu'à ce qu'une pâte se dissolve complètement dans l'eau alcaline. On dilue dans l'eau, on sature par la caux et on transforme en sel de soude.

Dans une chaudière en fonte, on fait fondre 10% de soude et 2% d'eau, vers 270° on ajoute 10% du sel de soude bien sec et on maintient 3/4 à 1 heure à 290°. On dissout dans l'eau, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et on filtre; par le carbonate ou le bicarbonate de soude, on précipite le diméthylamidophénol en une huile qui cristallise rapidement. On l'extrait par l'éther et on distille le produit dans un courant d'acide carbonique à 265-268°; il forme alors des cristaux fusibles à 83-85°, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine et, en outre, dans les acides et les alcalis.

Diéthylmétamidophénol. — On le prépare comme le dérivé diméthylé auquel il ressemble beaucoup; on le recueille à la distillation à 276-280°.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation de métamidophénol consistant en ce que l'acide métamidobenzolsulfureux est fondu avec des alcalis caustiques à 260-300°;

2^e Procédé de préparation de diméthyl ou diéthylamidophénol, consistant en ce que l'acide diméthyl ou diéthylamidobenzolsulfureux est fondu avec des alcalis caustiques à 260-300°.

Brevet 48074 du 22 septembre 1886, à la FABRIQUE BADOISE, addition au bre-

vet 44792. — Perfectionnement aux procédés de préparation des métamidophénols substitués.

On incorpore avec précaution 10^{kg} de méthylaniline à 20^{kg} d'acide sulfurique fumant à 33 p. 100 d'anhydride, en évitant un échauffement au-dessus de 60°; puis en refroidissant on ajoute 30^{kg} d'acide à 75 p. 100 d'anhydride, et on laisse digérer vers 40° jusqu'à ce qu'une tâte soit entièrement soluble dans l'eau alcaline; on transforme en sel de soude; 10^{kg} de ce sel de soude sont fondus à l'abri de l'air avec 25^{kg} de potasse ou de soude à 200-220° pendant dix heures; la masse dissoute dans l'eau est sursaturée par l'acide chlorhydrique, filtrée, additionnée de carbonate de soude et épousée par l'éther ou la benzine. On a ainsi une huile épaisse peu soluble dans l'eau, insoluble dans la ligroïne, s'échauffant fortement par l'acide acétique, le monométhylamidophénol. Le monoéthylamidophénol obtenu de la même manière fond à 62°.

Ces produits servent à préparer les diméthylrhodamines symétriques.

Brevet allemand 49060 du 1^{er} décembre 1888, à A. LEONHARDT et C^{ie}. — Procédé de préparation de métamidophénols.

La résorcine se transforme en métamidophénol par l'ammoniaque à haute température. Avec les ammoniaques substituées, on obtient les amidophénols substitués.

I. — Par exemple, on chauffe 12 heures en autoclave à 200° environ 10^{kg} de résorcine, 6^{kg} de sel ammoniac et 20^{kg} d'ammoniaque à 10 p. 100.

Le produit est acidulé et épousé par l'éther ou autre dissolvant pour enlever la résorcine; la solution aqueuse donne par le carbonate de soude et l'évaporation une cristallisation de métamidophénol. Ce composé cristallise dans l'eau, où il est assez soluble à chaud, en cristaux durs, presque blancs, fusibles à 120°. Il est peu soluble dans la benzine et l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool, l'alcool amylique, l'éther, forme facilement des solutions sursaturées et est tout à fait stable à l'air.

II. — 10^{kg} de résorcine, 12^{kg} de sel ammoniac et 14^{kg} d'acétate de soude cristallisé avec 30 litres d'eau sont chauffés comme en I et traités de même.

III. — On chauffe 12 heures à 200° en autoclave 55^{kg} de résorcine, 40^{kg} de chlorhydrate de diméthylamine et 200^{kg} de solution à 10 p. 100 de diméthylamine. On acidule, on extrait la résorcine inattaquée par l'éther, on sature par le carbonate de soude et on extrait par l'éther le métadiméthylamidophénol; celui-ci fond à 87°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les acides et les alcalis; il est précipité de ses solutions alcalines par l'acide acétique ou carbonique, de ses solutions acides par le carbonate ou l'acétate de soude.

On obtient même le métadiéthylamidophénol, qui bout à 275-280° (non corrigé) et se comporte comme le produit diméthylé.

Voyez aussi page 146 et 189, le phénylmétamidophénol.

Brevet allemand 49075 du 29 janvier 1889, à la fabrique de couleurs F. BAYER et C^{ie}. — Procédé de préparation des éthers formylparamidophénoliques.

Ces nouveaux produits sont destinés à la médecine.

50^{kg} de chlorhydrate d'éther éthylparamidophénique sont fondus au réfrigérant ascendant avec 20^{kg} de formiate de soude desséché et 5^{kg} d'acide formique. La masse est traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante qui, après filtration et refroidissement, laisse déposer des lamelles blanches incolores d'éther formylamidophénol-éthylique fondant à 69°, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, etc.

Le dérivé méthylé correspondant fond à 81°.

Les dinitrophénols peuvent fournir deux classes de dérivés amidés; si un seul des groupes nitrés est réduit, on a un amidonitrophénol; si les deux le sont, on a un diamidophénol. Il existe autant de dérivés diamidés que de dinitrophénols; mais on conçoit que, suivant la position du groupe amidogène et du

groupe nitré vis-à-vis de l'hydroxyle phénolique et entre eux, il puisse exister un plus grand nombre d'isomères ; leur nombre possible, d'après la théorie, est de 10.

En réduisant l'orthoparadinitrophénol par le sulfhydrate d'ammoniaque, Laurent et Gerhardt ont obtenu un nitroamidophénol.

Pour le préparer, on chauffe légèrement la solution du dinitrophénate d'ammoniaque avec du sulfhydrate d'ammoniaque ; la réaction devient rapidement très vive, et la masse, abandonnée à elle-même, dépose des aiguilles brun noir ; on décompose le tout par l'acide acétique, on fait bouillir, on filtre pour enlever le soufre et on laisse cristalliser ; les cristaux sont purifiés par deux ou trois cristallisations dans l'eau bouillante.

Ces aiguilles renferment 10.4 p. 100 d'eau de cristallisation qu'elles perdent entre 100 et 110° ; elles se subliment en se décomposant partiellement.

Le sel acide de potasse, $C_6H_5Az^2O^3K + C_6H_5Az^2O^3$, cristallise en petits mamelons rouge foncé, très solubles dans l'eau et l'alcool.

Les sels de baryte, de chaux et d'argent forment de petites aiguilles rouge brun peu solubles.

L'orthoparadiamidophénol a été décrit par Gauhe, comme diamidobenzine, mais M. Grimaux, dans l'article *Phénol* du dictionnaire de chimie de Würtz, montre que la formule de Gauhe était erronée. Ce corps est peu étudié.

L'acide pierique donne trois séries de dérivés :

L'amidodinitrophénol	$C_6H_5(AzH_2)(AzO^2)_2OH$.
Le nitroamidophénol	$C_6H_5(AzH_2)_2O^2OH$.
Le triamidophénol	$C_6H_5(AzH_2)_3O$.

L'amidodinitrophénol ou acide picramique $C_6H_5Az^2O^5$ se prépare en réduisant l'acide picrique par le sulfate ferreux et la chaux, le glucose et la chaux, les sulfures alcalins, le chlorure stanneux, le zinc, etc. On dissout l'acide picrique dans l'alcool froid, on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque et on évapore au bain-marie : on reprend par l'eau bouillante ; celle-ci dissout le picramate d'ammoniaque, que l'on décompose ensuite par l'acide nitrique. Le rendement est de 63 p. 100 d'acide picrique.

L'acide picramique cristallise en tables ou aiguilles rouge-grenat ; en poudre, il est rouge orangé. Il est presque insoluble dans l'eau, même à l'ébullition, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les acides sulfurique dilué et chlorhydrique. Il fond à 165° et détonne plus haut.

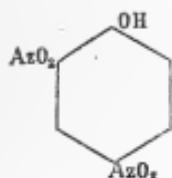
L'acide picramique traité par H_2AzO^2 donne un dérivé diazoïque interne.



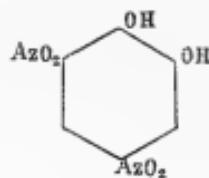
Ce fut le premier dérivé diazoïque connu.

Quand on chauffe celui-ci avec de l'eau, il se produit un fait très curieux

n'ayant aucune analogie avec le cas général. L'amide diazoté est entièrement éliminé, mais sans remplacement par OH, comme c'est le cas général. Il se fait le dinitrophénol.

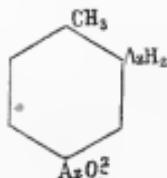


au lieu de



que l'on était en droit d'attendre.

Il paraît que le même cas se produit aussi avec



mais cela demande confirmation.

L'acide azotique concentré le transforme en acide picrique.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le transforme en diamidonitrophénol.

Le picramate d'ammoniaque $C_6H^1Az^3O^5.AzH^1$ cristallise en tables rhomboïdales d'un rouge orangé foncé, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, décomposés par une ébullition prolongée avec l'eau.

Le sel de soude cristallise en aiguilles, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans le chloroform et le sulfure de carbone.

Le sel de potasse forme des tables, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le sel de chaux est assez soluble dans l'eau et décomposé par l'acide carbonique.

L'acide picramique se combine aussi aux carbures. Quand on mèle des solutions alcooliques concentrées de naphtaline et d'acide picramique, et qu'on abandonne le tout à l'évaporation, dans l'air sec, il se dépose d'abord de la naphtaline, puis des cristaux rouges ayant la formule $C_6H^5Az^3O^5.C_10H^8$. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il fond facilement et brûle avec une flamme fuligineuse.

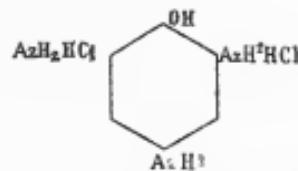
L'acide picramique est aussi salifiable par son côté amidé. Le chlorhydrate s'obtient en dissolvant l'acide picramique dans l'acide chlorhydrique; il a pour formule $C_6H^1(AzO^2)^2(OH)(AzH^2).HCl$: il forme des cristaux rouge brun, à reflets bleutés, solubles dans l'alcool et l'éther, et perd facilement de l'acide chlorhydrique par son exposition à l'air; il se combine avec le chlorure de platine en donnant de petits cristaux jaunes, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Le sulfate et le nitrate sont cristallisés.

Le diamidonitrophénol $C_6H^7Az^3O^3$ se prépare en dissolvant l'acide picrique dans un grand excès d'ammoniaque aqueuse, et saturant d'hydrogène sulfuré,

jusqu'à ce que le liquide, évaporé, puis filtré pour enlever le soufre, ne précipite plus par l'acide chlorhydrique. On concentre alors le tout, on filtre, et on précipite par l'acide acétique.

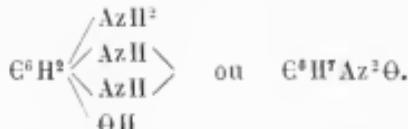
Il est soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'eau bouillante, à peine soluble dans l'éther. Ses sels métalliques sont peu stables, et s'oxydent en se colorant en brun. Le sel de baryte ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}^3\text{O}^5$)² Ba + 2 H₂O est assez soluble dans l'eau bouillante. Les sels acides sont cristallisés ; le chlorhydrate forme des lamelles, solubles dans l'eau et dans l'alcool, d'où l'éther les précipite ; le chlorure de platine ne le précipite pas. Le sulfate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}^3\text{O}^5$)² H₂SO₄ + 5 H₂O est peu soluble dans l'eau.

Le triamidophénol C₆H₅Az³O se prépare en réduisant l'acide picrique par l'étain et l'acide chlorhydrique. C'est une base puissante formant seulement un chlorhydrate avec 2 molécules d'acide :

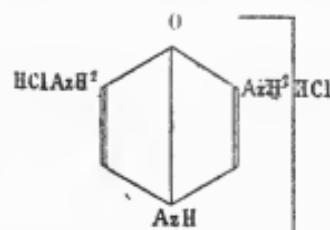


Son dérivé triacétylé fond à 263° en se décomposant.

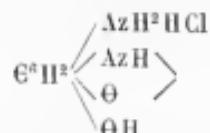
Avec les agents oxydants, il se colore en bleu par la formation du diimidoamidophénol :



D'après de nouveaux travaux, le corps bleu obtenu par l'action du chlorure ferrique serait le chlorhydrate de la diamidoquinonimide :



Le chlorhydrate de ce corps forme des cristaux bruns à reflets bleutés solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther ; il forme des sels doubles bleus solubles dans l'eau. L'acide chlorhydrique dilué et chaud le transforme en chlorhydrate d'oximidoamidophénol :



La liqueur passe au cramoisi, au ponceau, puis au jaune rougeâtre, et il se dépose des aiguilles blanches de ce composé.

ACIDE PHÉNOLSULFUREUX

Le phénol donne avec l'acide sulfurique trois dérivés monosulfoconjugués, dont deux seulement ont de l'importance : l'ortho, fait à froid, et le para, fait à chaud.

Pour faire le dérivé ortho, on mélange lentement et en refroidissant 90 p. d'acide sulfurique à 100 p. de phénol; au bout de quatre à dix jours, quand le mélange est devenu très visqueux ou même en partie cristallisé, on dissout le produit dans l'eau, on enlève l'acide sulfurique excédant par le carbonate de baryte ou de chaux, on filtre et on sature par le carbonate de soude ou de potasse. On évapore et on fait cristalliser; le sel para se dépose d'abord; ensuite cristallise un mélange riche en sel ortho; le sel méta reste dans les dernières eaux mères. On purifie ces sels par des séries de cristallisations (Solonimanof).

En réalité, si l'on opère comme nous venons de l'indiquer, et qu'on évapore les solutions à basse température, on aura 90 à 95 p. 100 de sel ortho pur, et le reste de sels para et méta, qu'il sera presque inutile de séparer pour les usages techniques.

L'acide orthophénolsulfureux est très délicieux. Son sel de potasse cristallise en aiguilles réunies en mamelons, ou en aiguilles aplatis renfermant 2 molécules d'eau. Il fond vers 235-240°. Le sel de soude se prend par l'évaporation de ses solutions en masse formée de petites lamelles nacrées. Ces sels donnent avec le sous-acétate de plomb un précipité soluble dans l'eau bouillante.

On l'emploie en médecine sous le nom d'aseptol.

L'acide métaphénolsulfureux a été décrit par MM. Barth et Senhofer.

L'acide paraphénolsulfureux se prépare en chauffant à 100° pendant 12 à 36 heures un mélange de 100 p. de phénol et 90 p. d'acide sulfurique, ou même l'acide orthophénolsulfureux qui subit ainsi une transposition moléculaire; on le dissout dans l'eau, on enlève par le carbonate de chaux ou de baryte l'acide sulfurique non combiné, puis on sature par le carbonate de soude ou de potasse. L'acide cristallise en aiguilles très délicieuses.

Ces sels sont en général solubles dans l'eau.

Le sel de potasse $C_6H_5SO^{\ominus}K + H^{\oplus}O$ cristallise en aiguilles blanches, brillantes, peu solubles dans l'alcool. Le sel de soude $C_6H_5SO^{\ominus}Na + 2H^{\oplus}O$, prismes solubles dans l'alcool. Le sel de baryte $(C_6H_5SO^{\ominus})^2Ba + 5H^{\oplus}O$ est peu soluble dans l'alcool à 80° bouillant, insoluble dans l'alcool absolu. Le sel d'aniline fond à 170° et se décompose en phénol et en acide sulfanilique.

Ces deux acides, traités par le brome, donnent chacun des acides bromo et dibromophénolsulfureux, et finalement du tribromophénol.

Kolbe et Gaulle ont nitré le paraphénolsulfite de potasse en le trituant avec 1 p. de nitre et 5 p. d'eau, puis ajoutant 4 p. d'acide sulfurique que l'on a étendu d'eau; on chauffe ensuite jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des gaz; on laisse refroidir et on recueille des cristaux d'orthonitroparaphénolsulfite de potasse, identique avec celui que l'on obtient en sulfoconjuguant l'orthonitrophénol.

Les acides dinitrophénolsulfureux ont été brevetés (n° 27271, du 8 juin 1833) par la FABRIQUE D'ANILINE DE LEIPZIG. — Par exemple le nitroparaphénolsulfite de potasse (ou d'autre base) est traité par l'acide nitrique étendu et bouillant, et donne l'acide dinitré; on obtient le même acide en nitrant l'acide paraphénolsulfureux à l'ébullition. Dans les mêmes conditions, l'acide orthophénolsulfureux donne un acide analogue, mais bien moins soluble. On peut aussi faire usage d'acide nitrique et sulfurique, ou bien opérer à la température ordinaire, mais avec des acides plus concentrés et en fluissant à une douce chaleur. On chauffe par exemple à l'ébullition 100^{kg} de phénolparasulfite de potasse, 168^{kg} de salpêtre, 200^{kg} d'acide sulfurique et 500 litres d'eau; quand il ne se dégage plus de gaz, on filtre bouillant et on laisse cristalliser.

Revendications. — Les acides sulfoconjugués du dinitrophénol s'obtiennent : 1^e en traitant l'acide para, ortho ou di-sulfureux libre ou combiné aux bases par l'acide nitrique dilué ou le mélange sulfonitrique; 2^e en traitant l'acide nitrophénol ortho ou parasulfureux ou leurs sels par l'acide nitrique étendu et bouillant, ou par le mélange nitrosulfurique; 3^e en traitant les composés phénoliques indiqués en 1 et 2 par l'acide nitrique concentré ou le mélange sulfonitrique à froid.

La *flavaurine* est l'acide dinitroparaphénolsulfureux. On la prépare en chauffant 100^{kg} de phénol et 100^{kg} d'acide sulfurique à 66° B. pendant 2 heures à 100°, diluant de 200^{kg} d'eau : après refroidissement on ajoute 100^{kg} d'acide nitrique, et au bout de 6 heures 100 autres litres d'acide, puis on porte 2 heures à 100°. Le liquide est dilué d'eau, saturé par la chaux, et on transforme en sel ammoniacal qu'on évapore à sec au bain-marie, qu'on séche à 60° et qu'on pulvérise. Le produit ronge se dissout dans l'eau en jaune : cette solution devient rouge par l'acide chlorhydrique et plus foncée par les alcalis.

L'acide *phénoldisulfureux* se prépare en chauffant à 100° un mélange de 1 p. de phénol, 2 p. d'acide sulfurique ordinaire et 2 p. d'acide sulfurique fumant, puis saturant par le carbonate de baryte. On obtient ainsi un sel



qui, bouilli avec le carbonate de baryte, donne un sel basique peu soluble. Le sel de potasse $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{SO}_3^{\text{K}})^2 + \text{H}_2\text{O}$ cristallise en prismes et perd son eau à 100°.

APPENDICE. *Acide phénylsulfurique* $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}^{\text{H}}$. — Le phénol donne, outre des acides sulfoconjugués, un acide comparable en tout point à l'acide sulfovique, et dans lequel l'oxhydroyle phénolique même est remplacé par le résidu monobasique $\text{O}-\text{SO}_3^{\text{K}}$. Cet acide a été découvert dans l'urine, puis reproduit synthétiquement par E. Baumann.

On prépare d'abord du phénate de potasse en solution très concentrée, et à cette solution bouillante, on ajoute du bisulfate de potasse anhydre (ou pyrosulfate) pulvérisé; on laisse un peu refroidir, on ajoute de l'alcool, 2 à 3^{vol}, et on filtre bouillant; par le refroidissement, il se dépose des lamelles nacrées qui constituent le phénylsulfate de potasse, soluble dans 10 p. d'eau froide, assez soluble dans l'alcool chaud et peu soluble à froid. Les acides le dédoublent en phénol et bisulfate de potasse. Chauffé vivement dans un tube, il fond et se transforme en phénolsulfite isomérique.

Ajoutons que le *crésyloïd* donne de même un acide crésylsulfurique, et la *résorcinol* un acide phénylénedisulfurique.

ANISOL

L'anisol est le phénate de méthyle $C_6H_5O.CH_3$. Il s'obtient en distillant avec la baryte l'acide anisique ou le salicylate de méthyle, ou en traitant le phénate de potasse par l'iодure de méthyle, et plus simplement par le chlorure à 100-120° en autoclave. Le produit huileux est lavé à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, enfin distillé.

L'anisol est un liquide incolore, mobile, de densité 0,991 à 15° et bouillant à 152°, insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré le dissout et donne un dérivé sulfoconjugué dont le sel de baryte est anhydre et cristallisables. L'acide sulfurique fumant le transforme en un dérivé du genre du sulfobenzide.

Additionné d'acide nitrique fumant par petites portions à la température de 0°, il fournit surtout l'orthonitroanisol que l'on obtient plus facilement pur en méthylant l'orthonitrophénol en solution méthyllique par la potasse et l'iодure (ou le chlorure) de méthyle sous une légère pression à 100°; on extrait le produit par addition d'eau et épuisement à l'éther. D'après Cahours, obtenu par nitration de l'anisol, il fond à 9°, bout à 264° et a pour densité 1,249 à 26°. D'après Mühlhauser, il bout à 276°.

Le métantranisol fond à 38° et bout à 238°.

Le parantranisol se prépare soit en nitrant l'anisol, soit en traitant par la potasse et l'alcool méthyllique la paranitrobenzine. Il fond à 48° et bout à 253-260°.

Les amidoanisols ou anisidines se préparent par réduction des dérivés nitrés au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque ou de l'étain et l'acide chlorhydrique; on ajoute un excès de potasse et on extrait la base par l'éther.

L'orthoanisidine est liquide, bout à 226°,5, brunit à l'air et se colore en rouge vineux par le bichromate et l'acide sulfurique. Elle forme des scs; le bromhydrate est peu soluble dans l'éther, le chlorhydrate et l'iодhydrate doivent être préparés avec les acides concentrés et recristallisés dans l'alcool; le chlorhydrate est sublimable: le nitrate, le sulfate, le bisulfate sont cristallisés et solubles; l'oxalate cristallise par le mélange de solutions alcooliques de la base et d'acide oxalique, et peut se purifier par cristallisation dans l'eau; le picrate se précipite de même par le mélange des solntions éthérées de base et d'acide picrique, et cristallise dans l'alcool en belles aiguilles jaune d'or.

L'acetylorthoanisidine fond à 78° et bout à 303-305°; son dérivé nitré cristallise en aiguilles fusibles à 143°, et on obtient en même temps un dérivé binitré qui fond à 157° et est peu soluble dans l'alcool froid. La benzoylorthoanisidine fond à 59°,5.

La diméthylorthoanisidine est liquide, a pour densité à 23° 1,016 et bout à 210-212°; son chloroplatinate est cristallisé.

La paranisidine fond à 55-56° et bout à 243-246°; acétylée, puis nitrée, elle fournit la paraméthoxyorthonitroacétanilide fondant à 118°; par saponification, on a la paraméthoxyorthonitroaniline fondant à 125° (brevet de Manheim).

Le dérivé acétylé de la paranisidine est employé en médecine sous le nom de méthacétine : il fond à 127°.

La fabrique badoise a breveté (n° 12451, du 3 janvier 1879) un acide sulfoconjugué de l'anisidine préparé, soit en chauffant de l'anisidine avec 4 parties d'acide sulfurique concentré pendant quelques heures au bain-marie, jusqu'à ce qu'une tâte soit entièrement soluble dans l'eau, soit en incorporant peu à peu l'anisolsulfite de soude à 2 fois son poids d'acide nitrique de densité 1,48 ; l'acide nitré qui cristallise est encore recristallisé dans l'eau et réduit par les méthodes habituelles.

La fabrique de Höchst a breveté (le 23 septembre 1886) les dérivés acétylés et salicylés de la paranisidine ; le premier s'obtient en chauffant la base avec l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle ou l'acide acétique en présence du chlorure de zinc et fond à 126°,5 : il est assez soluble dans l'eau chaude et peut être distillé sans décomposition ; la salicylparanisidine se prépare par l'acide salicylique et le trichlorure de phosphore en terminant la réaction à 190° ; elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et la benzinc chands, fond à 152°,5 et ne peut distiller à la pression ordinaire sans décomposition.

PHÉNÉTOL

C'est le phénate d'éthyle : il s'obtient en traitant le phénate de potasse par l'iode d'éthyle, ou en faisant agir l'alcool sur un mélange à parties égales de phénol et d'anhydride phosphorique à 200°. C'est un liquide à odeur aromatique, insoluble dans l'eau, bouillant à 172°.

L'orthonitrophénol bout à 268° ; le dérivé méta fond à 31° et bout à 264°. Le paranitrophénol fond à 58° et distille à 283°.

L'orthoamidophénol ou orthophénétidine bout à 228-229°.

	FORMULE.	ÉTAT physique.	ÉBUL- LATION	POSITION DU RADICAL SUBSTITUÉ.					
				1	2	3	4	5	6
Phénol	C ⁶ H ₅ O.	aiguilles	42	181,5	OH	n	n	n	0
— chloré ortho.	C ⁶ H ₄ ClO.	cristaux	7	175	OH	C ₁	n	n	0
— — méta.	—	cristaux	28,5	211	OH	—	C ₁	n	0
— — para.	—	cristaux	37	217	OH	n	C ₁	n	0
bichloré.	C ⁶ H ₃ Cl ₂ O	aiguilles	43	243	OH	C ₁	n	n	0
— —	—	—	39	203	OH	C ₁	n	n	0
trichloré.	C ⁶ H ₂ Cl ₃ O	cristaux	54	—	OH	C ₁	n	n	0
— —	—	aiguilles	67	214	n	n	n	n	?
tétrachloré.	—	—	n	—	n	n	n	n	?
pentachloré.	C ⁶ Cl ₅ OH	aiguilles	183	—	OH	C ₁	C ₁	C ₁	?
chloré ortho.	C ⁶ H ₄ BrO	liquide	0	194	OH	Br	n	n	0
— — méta.	—	lamées	32	236	OH	Br	n	n	0
— — para.	—	cristaux	63	238	OH	n	Br	n	0
halomé.	C ⁶ H ₅ Br ₂ O	cristaux	40	—	OH	Br	n	n	0
— —	—	—	n	—	OH	n	Br	n	0
tribromé	C ⁶ H ₃ Br ₃ O	aiguilles	92	—	OH	Br	n	n	0
tétrabromé.	C ⁶ H ₂ Br ₄ O	lamées	121	—	OH	Br	n	n	0
pentahromé.	C ⁶ Br ₅ OH	alg. jaunes	222	n	OH	Br	n	n	0
monolodé ortho.	C ⁶ H ₅ BrO	liquide	30	n	OH	n	n	n	0
— — métal.	—	aiguilles	64	n	OH	Br	n	n	0
— — para.	—	aiguilles	89	n	OH	Br	n	n	0
bijodé.	C ⁶ I ₂ BrO	aiguilles	130	subl.	n	n	n	n	?
triodé.	C ⁶ I ₃ BrO	aiguilles	156	n	n	n	n	n	?
nitrosé.	C ⁶ H ₅ N ₂ O ₂	lamées	n	420	OH	n	n	n	0
nitré ortho.	C ⁶ H ₄ N ₂ O ₃	prismes	45	211	OH	AzO ²	n	n	0
— — métal.	—	cristaux	96	n	OH	AzO ²	n	n	0
— — para.	—	aiguilles	115	n	OH	AzO ²	n	n	0
binitré a.	C ⁶ H ₃ N ₂ O ₃	tables	114	n	OH	AzO ²	n	n	0

FORMULE.	ÉTAT physique.	FUSION	ÉBUL- LATION	POSITION DU RADICAL SUBSTITUÉ.				6
				1	2	3	4	
C ⁶ H ₅ Az ² O ³	équilibré	64	n	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
—	équilibré	102	n	OH	n	n	n	n
—	équilibré	141	n	OH	n	n	n	n
trinitré	prismes	122, ⁵	subl.	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
—	prismes	111	n	OH	Cl	n	n	AzO ²
nitrochloré a.	équilibré	70	n	OH	Cl	n	n	AzO ²
—	équilibré	87	n	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
—	équilibré	39	n	OH	Cl	n	n	AzO ²
dinitrochloré	équilibré	81	n	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
—	équilibré	110	n	OH	Cl	n	n	AzO ²
nitrochloré	équilibré	122	n	OH	Cl	n	n	AzO ²
—	équilibré	125	n	OH	Cl	n	n	Cl
bromonitré β	lançailles	88	n	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
—	prismes	43	n	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
—	équilibré	102	n	OH	Bp	n	n	AzO ²
bromobinitré	équilibré	85,6	n	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
—	équilibré	118,2	n	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
—	équilibré	91,5	n	OH	Bp	n	n	Bp
iodobinitré	équilibré	71	n	OH	n	n	n	n
diodobinitré	équilibré	142,9	n	OH	AzO ²	n	n	AzO ²
bihalononitré	équilibré	93	n	OH	n	n	n	AzO ²
—	équilibré	9	n	OH	Bp	n	n	Br
iodobinitré	équilibré	141	n	OH	AzO ²	n	n	Br
diodobinitré	équilibré	117	n	OH	AzO ²	n	n	Br
amidé ortho.	éristaux	170	n	OH	AzO ²	n	n	Br
—	équilibré	> 180	déc.	OH	n	n	n	Br
chloramidé a.	équilibré	n	n	OH	Cl	n	n	Br

FORMULE.	ÉTAT physique.	FUSION SUITTE LITTON	POSITION DU RADICAL SUBSTITUÉ.				
			1	2	3	4	5
Phénol chloranidé β	$C_6H_5Cl_2O$	Immolées lanuelles	n	OH	AzH $\ddot{2}$	n	n
— dichloranidé α	$C_6H_5Cl^2AzO$	lanuelles	163	OH	Cl	Cl	Cl
— β	—	cristaux	n	OH	AzH $\ddot{2}$	n	—
— diaminidé	$C_6H_5Az^2O$	n	30	—	Cl	Cl	Cl
— nitroanidé	$C_6H_5Az^2O^4$	aiguilles	n	OH	AzO $\ddot{2}$	n	n
— chlorontroanidé.	$C_6H_5ClAz^2O^4$	aiguilles	140	OH	Cl	Cl	Cl
— trianidé.	$C_6H_5Az^3O$	n	30	OH	AzH $\ddot{2}$	n	—
— dinitroanidé	$C_6H_5Az^2O^5$	aiguilles	165	déL.	AzV $\ddot{2}$	n	AzO $\ddot{2}$
— nitrodiannidé.	$C_6H_5Az^3O^3$	aiguilles	> 100	déL.	AzO $\ddot{2}$	n	AzH $\ddot{2}$
— amidodiamidé.	$C_6H_5Az^2O^5$	n	n	OH	AzH $\ddot{2}$	n	AzH $\ddot{2}$
— oximidamidé.	$C_6H_5Az^2O^2$	n	n	OH	AzH $\ddot{2}$	n	AzH $\ddot{2}$
Mercaplan	C_6H_5S	liquide	167	SH	n	n	n
— bromé.	C_6H_5BrS	paillettes	75	SH	n	n	n
Sulfure de phényle.	C_6H_5S	liquide	202,5	n	n	n	n
— diamidé (Ibaniline).	$C_6H_5Az^2S$	aiguilles	165	déL.	n	n	n
Disulfure de phényle.	$C_6H_5S^2$	aiguilles	60	n	n	n	n
Oxyde de phényle.	C_6H_5O	aiguilles	28	—	n	n	n
Phénate de méthyle (unisol).	C_6H_5CO	liquide	30	452	OCIP $\ddot{2}$	n	n
— d'éthyle (phénethyl).	$C_6H_5CO_2$	liquide	n	172	OC $\ddot{2}O^5$	n	n
— d'acryle	$C_6H_5C(=O)_2$	n	925	OC $\ddot{2}O^5$	n	n	n
— d'éthylène	$C_6H_5CH=CH_2$	cristaux	95	n	0	n	n
Acétate de phényle.	$C_6H_5CO_2$	liquide	30	490	n	n	n
Succinate de phényle.	$C_6H_5C(=O)_2$	launes	118	330	n	n	n
Carbonate de phényle.	$C_6H_5CO_3$	aiguilles	78	n	n	n	n
Isocyanate de phényle.	C_6H_5CO	liquide	30	463	Az $\equiv CO$	n	n
Sulfoglytanate de phényle.	C_6H_5AzS	liquide	n	231	CAz $\equiv S$	n	n

PYROCATÉCHINE

La pyrocatechine $C_6H_6O_2$ ou $C_6H_5(OH)_2$ renferme les deux oxhydryles dans la position ortho. Elle cristallise en prisme fusibles à 111°, sublimables au-dessus de cette température et bouillant à 210-245°; ses vapeurs irritent la gorge. Elle est très soluble dans l'eau, encore plus soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther.

L'eau de chaux, et en général les alcalis et carbonates alcalins, additionnés d'une goutte de solution de pyrocatechine, se colorent à l'air en vert, puis en brun ou noir.

Elle réduit aisément à l'ébullition les sels d'or, d'argent, de platine, ainsi que la liqueur de Fehling.

Le perchlorure de fer donne une coloration vert bouteille, passant au rouge violet foncé par l'addition d'ammoniaque, de potasse ou de baryte.

Préparation. — La pyrocatechine se produit dans la distillation sèche du cachou, et en général des tannins verts, dans celle du bois.

Elle se produit en grande quantité par la distillation de l'acide protocatechique avec lequel elle est dans le même rapport que la benzine avec l'acide benzoïque, différant également par l'acide carbonique en moins.

Elle s'obtient par la fusion à la potasse de plusieurs résines, benjoin, myrrhe résine acaroïde, etc.

Par le cachou. — On remplit une cornue au quart de cachou, et on distille rapidement jusqu'à ce qu'il ne reste que du charbon; la partie distillée est évaporée à 30° au plus, en filtrant pour séparer les huiles empyreumatiques; quand on obtient une pellieule cristalline à la surface du liquide, on laisse cristalliser, on sèche les cristaux dans du papier et on les sublime plusieurs fois de suite, jusqu'à ce qu'ils restent incolores (1).

Par le bois jaune. — On se procure les dépôts cristallins qui se forment dans les tonneaux renfermant l'extrait de bois jaune; ces dépôts sont repris par l'eau bouillante et le liquide, additionné d'acide chlorhydrique, laisse déposer l'acide morintannique brut. On mélange celui-ci avec son volume de sable et on distille sur un feu modéré; le produit distillé est refroidi, les cristaux séchés dans du papier-filtre, et purifiés par sublimations et cristallisations successives (2).

Par les résines. — Les rendements étant très faibles, nous renvoyons pour les détails et l'exposé de la méthode au grand travail de MM. Illasiwetz et Barth, que l'on trouvera *Bull. Soc. Chim.*, t. III, p. 253; V, p. 62; VI, p. 336; VII, p. 431.

Par le galacol (3). — Le galacol est l'éther méthylique de la pyrocatechine, et par l'action de l'acide iodhydrique se décompose en pyrocatechine et iodure de méthyle.

(1) Zwenger, *Ann. Pharm.*, XXXVII, p. 327.

(2) Wagner, *Journ. prakt. Chem.*, LII, p. 450; LV, p. 65.

(3) Baeyer, *Ber. Chem. Gesell.*, VIII, p. 153.

On prend comme matière première les huiles de créosote ou de goudron de bois, solubles dans les alcalis, et bouillant à 200-203°; ce sont des mélanges de crésylol et de gaïacol.

Une petite cornue reçoit une certaine quantité d'iodure de phosphore fabriqué avec 100 p. d'iode pour environ 13 à 14 p. de phosphore; cette cornue est disposée sur un bain-marie, et la tubulure est munie d'un entonnoir à robinet par lequel on fait tomber goutte à goutte de l'acide iodhydrique en solution concentrée.

La cornue se relie à un tube abducteur qui plonge au fond d'une cornue chauffée au bain d'huile et qui renferme la créosote.

Le col de cette cornue communique avec un récipient tubulé, chauffé dans un bain-marie, et dans lequel se condense la créosote entraînée. Enfin, l'eau et l'iodure de méthyle qui distillent sont retenus dans un appareil bien refroidi, contenant une certaine quantité d'eau destinée à absorber l'acide iodhydrique en excès.

On chauffe la créosote à 195-200°, et on fait passer l'acide iodhydrique. On voit aussitôt l'iodure de méthyle se condenser et couler au fond de l'eau. Dès qu'il n'en passe plus, et qu'il se forme dans la cornue des stries rougâtres, on arrête l'opération et on fractionne le contenu de la cornue. C'est ainsi qu'avec 1^{kg} de goudron de hêtre, on a eu 275^{gr} de produit bouillant de 230 à 230°, qui, soumis à un refroidissement suffisant, a laissé déposer 45^{gr} de pyrocatechine pure, que l'on fait cristalliser dans la benzine; il en reste encore des quantités considérables dissoutes dans les phénols liquides.

Ethers acides. — La *diacetylpyrocatechine* cristallise en longues aiguilles et ne se colore pas par les sels de fer. Elle a pour formule $C_6H_4(OCH_2CO)^2$.

La *dibenzoylpyrocatechine* est cristallisée et colore les sels de fer en vert.

Ethers alcooliques. — La *monomethylpyrocatechine* n'est autre que le gaïacol.

C'est un liquide incolore d'une odeur faible et assez agréable, de densité 1,119 à 22° et bouillant à 199°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les carbures pyrogénés, en toutes proportions. Il se dissout dans les alcalis fixes en donnant des sels solubles; ces solutions passent au rouge, puis au vert sale, au contact de l'air; sa solution alcoolique réduit les sels d'or et d'argent. Avec le chlore et le brome, il donne des produits cristallisés (1).

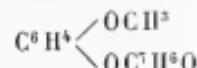
L'acide solfurique le dissout sans l'altérer.

On l'extrait des produits de la distillation sèche de la résine de gaïac. Il existe dans la créosote et constitue avec le crésylol, le xylénol et la méthylhomopyrocatechine (créosol), les fractions bouillant de 200 à 220°.

On peut séparer le gaïacol de son homologue le créosol (brevet allemand 56003 des successeurs de Von Hayden) par la baryte : par exemple, pour 40^{kg} de créosote de hêtre, 64^{kg} d'hydrate de baryte délayés avec 150^{lit} d'eau bouillante : la bouillie cristalline qui se forme par refroidissement est pressée, lavée et décomposée par un acide ; le gaïacol est distillé avec la vapeur d'eau et rectifié.

(1) Deville et Pelletier, *Ann. Chem. Phys.*, (3), XIII, 247.

Les cristaux de gaïacol barytique, traités par le chlorure de benzoyle, donnent le benzoylgaiacol ou benzoylméthylpyrocatechine fusible à 56-58°.



qui sert en thérapeutique sous le nom de benzosol (brevet allemand 55280 de la fabrique de Höchst).

La diméthylpyrocatechine bout à 205-206°, et colore en vert les sels ferriques.

RÉSORCINE

La résorcine, ou métadioxybenzine, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, fond à 113° et bout à 276°,5.

Elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine à froid, le chloroforme et le sulfure de carbone. 100 p. d'eau en dissolvant 86 p. à 0°, 147 p. à 12°,5 et 228 p. à 30°. Elle cristallise en prismes souvent très gros et généralement jaunâtres, qui rougissent au contact de l'air; on peut cependant l'obtenir incolore.

Sa solution se colore en violet foncé par les sels de fer et en violet peu stable par le chlorure de chaux; à l'air et en présence d'ammoniaque, elle devient rouge, puis brune; elle réduit à chaud l'azotate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling,

La résorcine, chauffée avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ne donne pas de quinone.

Elle se combine directement à l'acide sulfurique et à l'ammoniaque en donnant des composés cristallisés. Fondue avec un grand excès de soude, elle donne 60 à 70 p. 100 de phloroglucine, 2 à 3 p. 100 de pyrocatechine et 1,5 p. 100 de dirésorcine.

M. A. Segewitz, de l'École des mines industrielles de Lyon, a étudié (1) l'action sur la résorcine de l'ammoniaque introduite à l'état de chlorure de calcium anhydre saturé de gaz ammoniac; en opérant en tubes scellés à 280-300°, pendant 3 heures, puis traitant la masse pâteuse par 20 fois son poids d'eau, il reste sur le filtre une matière jaune rougeâtre, et la solution renferme de la métaphénylénediamine qu'on extrait par l'éther; en saturant l'éther d'acide chlorhydrique gazeux, on obtient le chlorhydrate dont le poids atteint 60 p. 100 du poids de la résorcine.

La matière jaune, purifiée par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau, a pour formule $\text{O}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4 - \text{Az H}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}_2\text{H}_2$. Elle fond en se décomposant vers 150°, se dissout mal dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude et assez bien dans l'alcool (cette dernière solution a une fluorescence verte); elle est insoluble dans la benzine et l'éther. L'acide chlorhydrique la dissout et la laisse déposer inaltérée par évaporation.

(1) Ann. scient., 1890, p. 240.

L'acide sulfurique donne une coloration verte; l'acide nitrique, une coloration violette. Les bases dissolvent ce corps; la baryte donne une combinaison qui cristallise de l'alcool en lames jaunes. Le nitrite de soude engendre un dérivé nitrosé soluble en violet rouge dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

Il se forme en même temps, surtout si l'on élève la température, un corps rouge non étudié, soluble dans l'acide chlorhydrique, précipité par l'ammoniaque et donnant, avec les nitrites, un dérivé diazoïque.

Chaussée avec le chlorure de calcium et l'aniline à 270°, la résorcine engendre la méthoxydiphénylamine fondant à 82° et distillant à 340°, soluble dans les acides et les alcalis en donnant des sels instables, puis la diphénylmétaphényle-né diamine en aiguilles peu solubles dans l'alcool froid et fusibles à 93°.

Dérivés substitués. — La dibromorésorcine, obtenue en fondant l'éosine avec la potasse, fond à 92°.

Avec le brome, elle donne la tribromorésorcine (1), puis la pentabromorésorcine (2) $C_6HBr_5O_2$, fusible à 113°,5. Le chlore donne de même la pentachlororésorcine fusible à 92°,5 (3).

La mononitrorésorcine fond à 115°; elle s'obtient en traitant par 40 à 50 gouttes d'acide nitrique de densité 1,25, safrané de vapeurs nitreuses, la solution de 4% de résorcine dans 300cc d'éther; il se forme, avec la mononitrorésorcine, un peu de diazorésorcine. Elle donne des sels de baryte et de potasse cristallisés, et fournit avec le brome un dérivé bibromé fusible à 147°; l'amidorésorcine correspondante est cristallisée (4).

En nitrant la diacetyl-résorcine puis saponifiant, on obtient un isomère fusible à 212°, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, dont le sel ammoniacal cristallise en aiguilles dichroïques brun jaune, bleues par réflexion, solubles; il est explosif.

La dinitrorésorcine fond à 142° et s'obtient en oxydant la dinitrosorésorcine.

La trinitrorésorcine ou acide stypnique $C_6H^3(AzO_2)^3O_2$, cristallise en prismes d'un jaune pâle, fusibles à 173°,5, solubles dans 156 p. d'eau à 14° et dans 88 p. d'eau à 62°, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Le chlorure de chaux la transforme à froid en chloropicrine. Elle forme des sels neutres et des sels acides cristallisés, détonant par la chaleur, de couleur orange, et généralement plus solubles que les picrates correspondants.

Le sel de potasse neutre $C_6H^3Az^3O^8K^2$ forme des aiguilles orangées peu solubles.

Le sel de potasse acide $C_6H^2Az^2O^8K + H^2O$ cristallise en aiguilles capillaires jaunes, devenant anhydres à 100°. Le sel de baryte $C_6H^2Az^2O^8Ba + 3H^2O$ cristallise en lamelles jaune clair. Les sels de chaux et de soude sont très solubles.

L'éther stypnique $C_6H^2Az^2O^8(C_2H^5)_2$ fond à 120°,5.

(1) Illasiwetz et Barth, *Bull. Soc. Chim.*, III, 204; VI, 336.

(2) MM. Libermann et Dittler (*Ann. chim.*, CLXIX, p. 232) ont trouvé que c'est une combinaison de brome et de résouquinone.

(3) Stenhouse, *Bull. Soc. Chim.*, XVIII, 132.

(4) Weselsky, *Bull. Soc. Chim.*, XVIII, 454.

L'hydrogène sulfuré transforme l'acide stypnique en acide stypnamique $C_6H(OH)^2(AzO^2)^2AzH^2$, qui forme des lamelles fusibles à 190°.

Il renferme les groupes OH en 1 et 3, les groupes AzO²⁻ en 2, 4, 6.

L'acide stypnique se prépare en ajoutant à 40° d'acide nitrique de densité 1,45 refroidi à — 10°, la solution refroidie à 50° de 65° de résoreine dans son poids d'eau bouillante ; on verse cette solution nitrique dans 120° d'acide sulfurique, puis, après un quart d'heure, on verse le tout dans un mélange de 300° d'eau et 400° de glace pilée. On lave le produit et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

On peut aussi le préparer par les extraits de bois ; celui qui convient le mieux est l'extrait de bois de sapan, bois du Japon (*Cæsalpinia sapan*), puis l'extrait de bois de Fernambouc qui en fournit 18 p. 100. On fait digérer 1 p. d'extrait avec 6 p. d'acide nitrique de densité 1,37, dans une capsule de porcelaine ; on chauffe à 40° jusqu'à ce que la réaction commence à être tumultueuse ; on éteint le feu et dès que la résine est entièrement dissoute, on ajoute encore un peu d'acide azotique et on chauffe.

Par le refroidissement, il cristallise de l'acide stypnique impur ; on chauffe encore l'eau-mère avec de nouvel acide nitrique et on répète ces opérations jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de cristaux. L'acide stypnique est transformé en sel de potasse, que l'on fait cristalliser, et que l'on décompose ensuite par l'acide nitrique.

D'après MM. Merz et Zetter, on introduit par petites portions la résoreine finement pulvérisée dans 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique chauffé à 60° ; on chauffe au bain-marie, et on ajoute doucement de l'acide nitrique ordinaire, puis fumant, environ 2 fois 1/2 la quantité théorique. Les cristaux qui se déposent au bout de quelque temps sont lavés par décantation avec deux fois leur volume d'eau froide, puis lavés sur un filtre.

La *triamidorésorcine* est inodore et, par le perchlorure de fer, donne des aiguilles rouge foncé, à éclat métallique bleu, de chlorhydrate d'*amidodimidorésorcine*, soluble dans les alcalis en bleu, peu soluble dans l'eau froide ; ce dernier corps, chauffé avec l'acide chlorhydrique, donne la *trioxyquinone C₆H₄O₅* (1).

La *résorcine indophane* (2) est à l'acide stypnique ce que l'acide isopurpurique est à l'acide pierique. On dissout 100° de stypnate de potasse dans 1^{litre} d'eau bouillante, on laisse refroidir à 75° et on ajoute peu à peu 20° de cyanure de potassium dissous dans 100° d'eau à 40-50°. Il se dépose un produit pulvérulent que l'on recueille sur un linge et qu'on lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage soient franchement vertes. Le résidu est dissous dans l'eau bouillante et additionné d'acide sulfurique faible ; la liqueur devient violette et laisse déposer de fines aiguilles qu'on lave à l'eau acidulée, qu'on dissout dans l'eau froide ; on précipite de cette solution par l'acide chlorhydrique la résorcine-indophane cristallisée.

(1) Merz et Zetter, *Ber. Chem. Gesell.*, XII, 2083.

(2) Schreder, *Bull. Soc. Chim.*, XVIII, 398.

Elle forme des aiguilles violettes de la formule $C^8H^4Az^4O^6$, solubles dans l'eau froide avec une coloration bleue, insolubles dans l'alcool et l'éther, assez solubles dans l'acide acétique.

Son sel de potasse $C^8H^4Az^4O^6K^2 + H^2O$ est vert et se décompose avec explosion.

Les sels de soude et de baryte ressemblent au sel de potasse.

L'acide nitrique la transforme en acide oxalique. L'amalgame de sodium la transforme en combinaison sodique sur laquelle il est ensuite sans action. L'étain et l'acide chlorhydrique ne la modifient pas. Chauffée avec la chaux sodée, elle perd 3 atomes d'azote à l'état d'ammoniaque, le 4^e faisant sans doute partie d'un groupe AzO^2 subsistant.

Azorésorcines. — L'action de l'acide azoteux sur la résorcine a été étudiée par Weselsky (1).

En faisant passer un courant d'acide azoteux dans une solution éthérée de résorcine, il se dépose de la diazorésorcine d'après l'équation suivante :



Les 2 atomes d'azote triatomique remplacent 6 atomes d'hydrogène de 3 molécules de résorcine, qui sont ainsi reliées entre elles.

La solution éthérée renferme, entre autres produits, la nitrorésorcine.

La diazorésorcine forme des cristaux grenus, bruns, à éclat métallique vert, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'acide acétique en rouge cerise foncé. Les alcalis la dissolvent avec une magnifique coloration bleu violacé.

Traitée par les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, elle donne la diazorésorufine



poudre rouge brune ou cristaux bruns grenus quand elle s'est déposée de sa solution chlorhydrique. Elle se dissout en rouge cramoisi dans l'acide sulfurique concentré, et est précipitée par l'eau; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis la dissolvent, et donnent un liquide de couleur cramoisie, avec une magnifique fluorescence rouge cinabre quand on étend d'eau; c'est ce qu'on appelle le rouge de Weselsky. Ses dérivés bromés, bleus, à fluorescence rouge, sont vendus sous le nom de bleu de résorcine.

La diazorésorcine, et la diazorésorufine, chauffées avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, donnent une solution verdâtre, de laquelle se déposent suivant la concentration de l'acide, des lamelles brillantes vert-bouteille ou des aiguilles d'un vert clair, qui constituent le chlorhydrate d'*hydrodiazorésorufine*



soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Au contact de l'air, ces cristaux prennent un aspect cuivré analogue à celui de l'indigotine sublimée. Les agents

(1) *Ber. Chem. Gesell.*, IV, 613; *Bull. Soc. Chim.*, XVI, 186.

oxydants, perchlorure de fer, chlorure de chaux, permanganate, la transforment en diazorésorufine; chauffés dans un courant d'air, les cristaux éprouvent la même transformation.

Le chlorhydrate d'hydrodiazorésorufine, chauffé en solution aqueuse avec la diazorésorufine, donne une liqueur d'un bleu foncé dont se déposent des cristaux vert noirâtre qui constituent une combinaison des deux corps, analogue à l'hydroquinone verte ou quinhydrone.

Le chlorhydrate de déhydrodiazorésorcine se forme en même temps qu'un dérivé acétyle résineux, par l'action à 100° du chlorure d'acétyle sur la diazo-résorcine



Il cristallise en lamelles ressemblant à l'or müssif, solubles dans l'alcool avec une coloration jaune paille et dans les alcalis avec une belle couleur violette. L'acide nitrique froid le transforme en flocons rouge briques, et à chaud en lamelles rouge pourpre; les deux corps sont très solubles dans l'alcool et l'éther et la solution est pourpre avec une magnifique fluorescence rouge cinabre; la fluorescence de la solution ammoniacale du premier de ces corps persiste sur la soie.

En traitant la diazorésorcine par l'acide azotique concentré et chaud, on obtient le nitrate de tétrazorésorcine $\text{C}^{18}\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}^6, 3\text{AzO}^3(?)$ qui forme des aiguilles rouge grenat, à éclat métallique, solubles en bleu indigo dans l'eau, l'éther, et surtout l'alcool.

La diazorésorufine, traitée de même, donne le nitrate de tétrazorésorufine $\text{C}^{36}\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^6, 8\text{AzO}^3$, qui renferme de l'eau de cristallisation et ressemble au permanganate de potasse; ses solutions dans l'eau, l'alcool et l'éther, sont violettes comme celles de ce sel. Déshydraté, il est rouge brique et sans éclat. L'eau bouillante et les alcalis le décomposent et donnent une solution brune d'où les acides précipitent des matières ulmiques.

La tétrazorésorufine, par l'action de l'hydrogène naissant, donne successivement la déhydrotétrazorésorufine, puis l'hydroamidotétrazorésorufine.

Le premier de ces corps, $\text{C}^{18}\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}^6, 3\text{AzO}^3$ forme une poudre rouge-brun, qui se dissout dans l'alcool en rouge cerise et cristallise en petites aiguilles. Par l'oxydation il régénère la tétrazorésorufine; et il est aussi instable que ce composé.

Le second produit, $\text{C}^{36}\text{H}^{12}\text{Cl}^9\text{Az}^{14}\text{O}^9$, cristallise en aiguilles incolores, rougisant à l'air; leur solution se comporte de même; on ne peut les faire recristalliser sans décomposition qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. Les alcalis étendus le dissolvent avec une couleur bleue magnifique. La solution ammoniacale brunit à l'air et laisse déposer de nombreux cristaux verts à reflets mordorés, constituant l'hydroamidotétrazorésorufine $\text{C}^{36}\text{H}^{28}\text{Az}^{14}\text{O}^9, \text{H}_2\text{O}$, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides avec une coloration rouge-vineux.

Ces travaux ont été revus récemment et de nouveaux noms ont été adoptés. Voici le résumé de ces nouvelles recherches :

Résazurine. — C'est le produit de l'action des vapeurs nitreuses sur la résorcine en solution éthérée.

On dissout 10 p. de résorcine dans 100 p. d'éther. On refroidit vers -5° ou -8° , et on ajoute peu à peu un mélange de 8 p. d'acide nitrique rouge fumant et 100 p. d'éther. On laisse reposer 2 jours dans un endroit froid; le fond des ballons se tapisse de cristaux (environ 75 p. 100 du poids de résorcine). L'éther renferme une matière colorante non étudiée; on l'agit avec de la potasse qui se colore en pourpre et on traite celle-ci par un acide; il reste en solution dans l'acide les mononitrorésorcines 4-3-2 et 4-3-4, dont la première est volatile avec la vapeur d'eau et fond à 83° .

Les cristaux sont lavés à l'eau et dissous dans du carbonate de soude assez concentré. Au bout de quelque temps cette solution se prend en masse cristalline qu'on essore à la trompe; les cristaux sont redissous dans l'eau chaude et additionnés de quantité suffisante de carbonate de soude pour provoquer un commencement de cristallisation. On laisse refroidir et on répète ce traitement jusqu'à ce que les eaux mères soient bleu pur sans trace de rouge, ce qui indique la présence de résorufine. On réunit toutes ces eaux mères pour extraire ce dernier produit.

La résazurine libre, obtenue en traitant son sel de soude par un acide, est presque insoluble dans l'eau et l'éther, et se dissout en rouge cerise dans l'alcool, l'acide et l'éther acétique, d'où elle cristallise en petits prismes à reflets verts, se décomposant à la fusion. Les alcalis libres ou carbonatés, l'ammoniaque la dissolvent en bleu violacé avec fluorescence rouge, mais la solution dans les alcalis libres se décompose assez rapidement en donnant de l'ammoniaque. Les sels alcalins se dissolvent assez bien dans l'eau pure, mais se précipitent par addition des carbonates ou des chlorures alcalins.

La résazurine a pour formule $C^{12}H^7AzO^4$; c'est un acide monobasique.

Le sel de soude cristallise en longues aiguilles vertes; le sel de baryte, en aiguilles brunes brillantes peu solubles; le sel d'argent est brun, insoluble et amorphe. L'éther éthylique, obtenu par ce sel d'argent, cristallise en aiguilles rouges fusibles à 215° et insolubles dans les alcalis; le dérivé acétylé s'obtient en chauffant au bain-marie parties égales de résazurine et d'acétate de soude fondu avec 12 à 15 p. d'anhydride acétique. Il forme des aiguilles longues, rouges, insolubles dans l'eau et fond à 222° .

La tétrabromorésazurine s'obtient en ajoutant à une solution alcaline de résazurine une solution alcaline de 8 atomes de brome, puis acidulant. Le sel de soude $C^{12}H^7Br^4AzO^4Na + 2$ aq. et le sel de potasse cristallisent de l'alcool dilué bouillant en petites aiguilles vertes brillantes; ils teignent la soie en beau bleu non fluorescent. Mais le produit se décompose facilement en donnant la tétrabromorésorufine fluorescente.

Résorufine. — La résazurine ou les eaux mères de sa préparation sont additionnées d'une solution concentrée de carbonate de potasse: les lamelles brunes qui se séparent, formées du sel potassique de la résorufine, sont redissoutes dans l'eau, chauffées avec un peu de bisulfite de soude, et reprécipitées par le carbonate de potasse: on réitère ces traitements jusqu'à ce que les eaux mères aient une couleur rouge pur. Comme ce sel de potasse est très soluble dans l'eau et ne cristallise que d'une solution concentrée de carbonate de potasse, on n'a

pu l'obtenir assez pur pour l'analyse. Sa solution laisse précipiter par un acide, des aiguilles de résorufine.

Elle se forme aussi en traitant la résorcine par l'acide nitrosylsulfurique $\text{SO}^{\text{2}}(\text{AzO})\text{OH}$, en solution sulfurique à 140°, ou en chauffant assez longtemps à 100° la nitrosorésorcine avec la résorcine en solution sulfurique.

On l'obtient en petite quantité avec la résorcine, la nitrobenzine et l'acide sulfurique à 170°.

Enfin elle se forme par réduction de la résazurine : le zinc en liqueur ammoniacale, le glucose ou le sulfate ferreux et l'alcali, le chlorure ferreux acide, le bisulfite de soude réduisent la résazurine en résorufine ou, employés en excès, en hydrorésorufine qui se réoxyde facilement à l'air.

La résorufine a pour formule $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{AzO}^3$. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble en rouge cramoisi dans l'acide sulfurique concentré, en rouge avec fluorescence jaune dans les alcalis et l'ammoniaque.

L'éther éthylique cristallise en aiguilles orangées fusibles à 225°. Le dérivé acétylé fond à 233°.

Le bleu fluorescent s'obtient en ajoutant une solution de 8 atomes de brome à la solution alcaline de résorufine, puis précipitant par un acide ; il a pour formule $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Br}^8\text{AzO}^3$ et cristallise en aiguilles brunes insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

Son sel de soude $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Br}^8\text{AzO}^3\text{Na} + 2 \text{aq.}$ forme de belles aiguilles vertes peu solubles dans l'eau et l'alcool absolu, plus solubles dans l'alcool faible en bleu avec fluorescence rouge. L'acide sulfurique le dissout en bleu. Il teint les fibres animales en bleu violacé à fluorescence rouge.

Hydrorésorufine. — Son chlorhydrate cristallise en aiguilles aplatis se colorant à l'air en vert. Ses solutions alcalines se réoxydent rapidement. Son dérivé triacétylé fond à 216°. En traitant le chlorhydrate d'hydrorésorufine, par la résorufine on obtient de fines aiguilles à reflets cuivrés, solubles en vert bleuâtre dans l'alcool et qui en présence des alcalis, se réoxydent. C'est sans doute une combinaison comparable à l'hydroquinone verte.

La préparation de la résorufine a été brevetée par Bindschaedler et Busch, le 30 décembre 1880, sous le n° 14622, par les procédés suivants :

1° Dans 50^{1/2} d'acide sulfurique saturé d'acide nitreux, introduire 10^{1/2} de résorcine, chauffer vers 100° et précipiter par l'eau ;

2° Dissoudre 10^{1/2} de résorcine dans 90^{1/2} d'alcool, ajouter la quantité de soude nécessaire pour faire la combinaison monosodique, puis 10^{1/2} de nitrite d'amyle. Le dérivé nitrosé qui se sépare est séché, mélangé à la moitié de son poids de résorcine, incorporé à 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré et chauffé 1 heure à 100°. On précipite par l'eau.

On peut aussi remplacer la nitrosorésorcine par d'autres nitrosophénols.

Bleu fluorescent. — Avec l'ancienne formule de la résorufine, c'est le dérivé hexabromé $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{Br}^6\text{Az}_2\text{O}^7$, HBr qui, d'après le brevet cité plus haut, se prépare en mélangeant des solutions alcalines de brome et de résorufine et précipitant par un acide. On filtre, on lave à l'eau et on dissout dans l'ammoniaque de manière à former une pâte à 10 p. 100, en partie cristallisée. Celle-ci est peu soluble dans l'eau et l'alcool absolu, et se dissout bien dans l'alcool à 50 p. 100.

cette solution est bleue avec fluorescence rouge. Les acides en précipitent une masse rouge, amorphe, soluble dans l'alcool en violet avec fluorescence rouge, et se décomposant vers 100°. Ce produit teint la soie en bain de savon coupé, en bleu à fluorescence rouge, solide à la lumière et au savon : cette fluorescence se maintient dans les mélanges de couleurs.

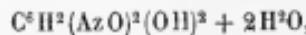
Nous mentionnerons seulement le brevet allemand 40732 du 7 septembre 1886, de Baker, qui obtint un bleu de résorcine en oxydant celle-ci par les sels ammoniacaux de cuivre au contact de l'air.

Lacmoïde. — On a proposé sous ce nom un dérivé analogue de la nitrosorésorcine, qui a été appliqué à l'alcalimétrie comme indicateur.

On chauffe exactement à 120° et tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, 100 p. de résorcine avec 5 p. de nitrite de soude pur et 5 p. d'eau; le produit est redissous dans l'eau, précipité par l'acide chlorhydrique et lavé sur le filtre; on en dissout 1^{er}, 50 dans 1^{er} d'alcool à 50 p. 100, et on imprègne du papier filtre de la solution rougie par un acide ou bleuie par un alcali. La teinture employée directement est peu sensible.

Le papier rouge est plutôt pourpre, il est très sensible aux alcalis, moins aux carbonates alcalins; le papier bleu ne vire ni avec l'acide borique (à froid), ni avec la silice, ni avec les sels métalliques ou le sulfate d'ammoniaque qui sont tout à fait neutres vis-à-vis de lui. Pour les phosphates, le virage se fait nettement sur le sel monobasique; mais le lacmoïde est tout à fait impropre au titrage des acides organiques.

Nitrosorésorcine. — En traitant la résorcine en liqueur très étendue par l'acide acétique et le nitrite de soude, on obtient la *dinitrosorésorcine*



détonant à 115°, cristallisée en paillettes brunes ou incolores, à réaction acide. Le même dérivé s'obtient avec la résorcine et les cristaux de chambres de plomb ou le nitrite d'amyle.

La dinitrosorésorcine a la propriété de donner avec les mordants de fer un vert olive très solide.

Pour la préparer, on dissout la résorcine dans 50 p. d'eau, on refroidit vers 0° et on ajoute 2 molécules d'acide acétique, puis la solution aqueuse de 2 molécules de nitrite de soude. La liqueur se colore fortement, puis il se forme un dépôt vert de dinitrosorésorcine et de son sel acide; après quelque temps, on verse le tout dans une solution faible de 2 molécules d'acide sulfurique. On laisse reposer 1 heure, on recueille sur un filtre la dinitrosorésorcine et on la lave. On la purifie par cristallisation dans l'alcool à 50 p. 100. Le rendement atteint 80 p. 100 de la théorie.

Dans l'industrie, on la prépare en ajoutant à la solution de résorcine, acidulée par l'acide chlorhydrique, une solution de nitrite de soude : au bout de 2 heures on recueille le produit qu'on lave et qu'on séche.

Elle est assez soluble dans l'eau ou l'alcool faible à chaud et brunit à l'air; elle cristallise avec 2 molécules d'eau. Elle est peu soluble dans l'eau froide, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone; insoluble dans l'éther et la benzine. L'acide nitrique la transforme en acide stypnique; l'étain et l'acide chlorhydrique en diamidorésorcine.

Elle jouit de propriétés acides assez énergiques; elle déplace l'acide carbonique et même en partie l'acide acétique. Ses sels neutres alcalins sont assez solubles, ceux des autres métaux sont peu solubles. Les sels acides de soude et d'ammoniaque sont cristallisés et se séparent en traitant les sels neutres dissous par l'acide carbonique.

La dinitrosorésorcine se fixe à la température de 70° environ sur les fibres de coton mordancées au fer, en bain neutre ou, pour les eaux calcaires, aiguise d'acide acétique; le vert obtenu résiste à la lumière et au savon. En ajoutant un peu d'extrait de campêche, on obtient un beau noir solide.

Thiorésorcine. — La thiorésorcine $C_6H_4(SH)^2$ fond à 27°, bout à 243°; elle a une odeur marquée de mercaptan, et distille aisément avec la vapeur d'eau.

Brevet allemand 41514 du 25 février 1887, à EWER ET PICK. — Procédé de préparation de résorcine au soufre (thiorésorcine).

Si l'on chauffe avec 70 p. de soufre la solution aqueuse concentrée de 110 p. de résorcine, avec 120 p. de soude au bain-marie, au bout de peu de temps le soufre se dissout en donnant des produits substitués de la résorcine.

En acidulant, la thiorésorcine se sépare en masse solide jaunâtre, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, se décomposant par la chaleur et engendrant des sels jaunes solubles.

Ce produit doit remplacer l'iodoforme en médecine.

Éthers de la résorcine. — La diacetyl-résorcine est une huile bouillant à 278° avec légère décomposition.

La dibenzoyl-résorcine cristallise en petites lamelles blanches; la monobenzoyl-résorcine cristallise également; les deux corps sont solubles dans l'alcool, surtout le second.

Méthylrésorcines. — Les méthylrésorcines se préparent en chauffant 1 molécule de résorcine, 2 molécules de potasse caustique et 2 molécules de méthylsulfate de soude ou de potasse, le tout en poudre intimement mélangée, en tubes scellés pendant 4 à 5 heures vers 160°.

On peut aussi ajouter au mélange un peu d'alcool absolu, de manière à faire une bouillie épaisse. (Nous préférons l'alcool méthylique pur.)

On ouvre les tubes après refroidissement; la pression est nulle; on dissout le contenu dans beaucoup d'eau; on sursature par l'acide sulfurique faible, et on agite le liquide avec l'éther jusqu'à épuisement. L'éther distillé abandonne une huile brune que l'on distille avec l'eau, jusqu'à ce que le produit condensé ne renferme plus de gouttes huileuses. Il est bon de se servir de l'eau condensée, chargée de méthylrésorcine, pour alimenter la cornue et continuer la distillation. L'huile qui se dépose constitue la diméthylrésorcine, dont on peut encore extraire une certaine quantité par agitation avec l'éther de l'eau qui a distillé.

La masse brune qui reste dans la cornue renferme de la résorcine et de la monométhylrésorcine que l'on sépare en filtrant le liquide, l'agitant avec l'éther, évaporant celui-ci et fractionnant le résidu (1).

On obtient une plus forte proportion de monométhylrésorcine (2), en dissolvant

(1) J. Habermann, *Ber. Chem. Gesell.*, X, 867.

(2) F. Tiemann et Parisius, *Ber. Chem. Gesell.*, XIII, 2362.

1 molécule de résorcine dans l'alcool méthylique absolu, ajoutant 1/2 molécule ou 1 atome de sodium pour avoir la résorcine monosodique, et après dissolution 1 molécule d'iodure de méthyle, puis chauffant à l'ébullition, tandis que les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant ascendant et refluent dans l'appareil.

Au bout de 3 heures, on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool méthylique par évaporation, on acidule par l'acide chlorhydrique et on sature de sel marin.

La résorcine reste en solution, et il se sépare une huile que l'on sépare et dissout dans l'éther; cet éther est agité avec une solution de soude à 10 p. 100, qui enlève la monométhylrésorcine avec des traces de résorcine entraînée, tandis que la diméthylrésorcine reste dissoute dans l'éther.

Enfin on peut préparer industriellement (1) les méthylrésorcines en dissolvant 1 p. de résorcine dans 3 à 4 p. d'alcool méthylique, ajoutant 1 ou 2 molécules de soude caustique, puis 1 ou 2 molécules de bromure ou d'iodure de méthyle. Ces éthers peuvent être remplacés par le chlorure de méthyle, barbotant dans la masse et se dissolvant dans l'alcool méthylique qu'on a refroidi, jusqu'à ce que la diminution de poids du récipient à chlorure soit équivalente à la quantité exigée. Enfin on ferme l'autoclave (qui n'a pas besoin d'être émaillé), et on chauffe à 120°; la pression atteint 20-25 atmosphères, puis tombe à 6 ou 7, tension de l'alcool méthylique. On laisse refroidir; la pression à froid est généralement de 2 à 3 atmosphères, par suite de la formation d'un peu d'oxyde de méthyle. On ouvre le robinet, puis on enlève le couvercle de l'autoclave, et on continue le traitement suivant les indications données plus haut. On peut aussi séparer les deux méthylrésorcines en profitant de ce que l'éther enlève la monométhylrésorcine à sa solution exactement saturée dans la soude, mais non en présence d'un excès de soude, tandis que la diméthylrésorcine est toujours enlevée par l'éther, et que la résorcine, en solution alcaline, ne l'est pas du tout.

Les propriétés antiseptiques et l'odeur agréable des méthylrésorcines présentent un certain intérêt pour la parfumerie.

La monométhylrésorcine est un liquide huileux, incolore, se colorant à l'air en jaune, plus lourd que l'eau, et d'une odeur agréable. Elle est un peu soluble (3 à 4 p. 100 environ) dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu, la benzine et l'éther. Elle s'épaissit à -17°,5 sans devenir solide, et bout à 243-244°; elle n'est pas très volatile avec la vapeur d'eau, mais se laisse entraîner par la diméthylrésorcine.

Elle donne avec les sels de fer une faible coloration violette.

Traitée par le brome, elle donne un dérivé tribromé fusible à 104°.

On obtient un méthylrésorcinesulfate de potasse, analogue au phénylsulfate de potasse, en dissolvant 5 p. de méthylrésorcine dans 2 1/4 p. de potasse et le moins d'eau possible, et ajoutant 5,2 p. de pyrosulfate de potasse. Le sel formé est extrait par l'alcool et précipité par l'éther; il est assez stable en présence des alcalis.

La diméthylrésorcine C₈H₁₀O₂ est un liquide mobile, incolore ou à peine coloré en jaune, d'odeur agréable, dont la densité est de 1,075 à 0°; elle est légèrement soluble dans l'eau à froid, un peu soluble à chaud; l'alcool absolu,

(1) Ch. Girard, inédit.

la benzine, l'éther, la dissolvant en toutes proportions. Elle bout à 214°, à 212° d'après Oechsner de Coninck; elle est assez volatile avec la vapeur d'eau. Le perchlorure de fer ne donne aucune réaction avec elle.

Avec le brome elle donne un dérivé bibromé fusible à 141°, d'après MM. Tiemann et Parrisius, à 137-138° d'après M. Ilonig (1). Dissoute dans l'acide acétique et traitée par le chlore, elle donne la dichlorodiméthylrésorcine, liquide huileux, qu'on ne peut distiller, et la monochlorodiméthylrésorcine fusible à 118°.

L'acide nitrique étendu la transforme en dinitrodiméthylrésorcine, fusible à 67°; le mélange d'acide sulfurique et nitrique donne un dérivé trinitré fusible à 123-124°; on n'a pu préparer le dérivé mononitré.

La diéthylrésorcine (2) bout à 251° (236° d'après d'autres). Traitée par la potasse ou par l'acide iodhydrique, elle donne une résine qui est dichroïque en solution alcoolique.

La benzylrésorcine (3) s'obtient soit en faisant agir le chlorure de benzyle sur la résorcine en présence d'une petite quantité de zinc en poudre, soit en chauffant une solution alcaline et alcoolique de résorcine avec du chlorure de benzyle, soit en ajoutant peu à peu à 1 molécule de résorcine fondue, 2 molécules de chlorure de benzyle; il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique et la masse devient rouge brun; on chauffe à 150° dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide chlorhydrique; on verse le produit dans l'eau, on fait bouillir pour chasser les dernières traces de chlorure de benzyle, on laisse reposer et on décante.

On obtient ainsi une huile épaisse, colorée, plus lourde que l'eau, dans laquelle elle est insoluble, soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther et l'alcool qu'elle colore en jaune avec fluorescence verte.

Schiff et Pellizzari n'ont obtenu qu'un produit résineux en traitant la résorcine par le chlorure de benzyle et la potasse en solution aquacuse ou alcoolique: avec le bromure de benzyle et la potasse alcoolique, ils ont eu la dibenzylrésorcine fusible à 76°.

Préparation de la résorcine. — La résorcine s'obtient par la fusion avec la potasse des gommes-résines, de la brasiliac, etc. Le plus simple aujourd'hui pour l'avoir est de purifier le produit commercial par sublimation.

On opère dans un vase plat, en tôle, de 0^m,25 de diamètre environ et dont les bords ont de 0^m,015 à 0^m,020 de hauteur. On le remplit de résorcine brute, on la place sur un bain de sable peu profond; on couvre le vase avec une mousseline en gaze fine, et on ajuste dessus un cône ou chapeau pointu en papier-filtre comme pour la sublimation de l'acide benzoïque du benjoin. On répète cette opération jusqu'à ce que tout soit sublimé.

Le phénol fondu avec un excès de soude caustique donne 15 p. 100 de résorcine.

Fabrication. — La résorcine se fabrique en fondant à la potasse ou la soude,

(1) *Ber. Chem. Gesell.*, XI, 1030.

(2) Barth et Penhofer, *Ann. Chem. Pharm.*, CLXIV, 109; *Bull. Soc. Chim.*, XVIII, 459.

(3) F. Reverdin, *Mon. scient.*, Quesneville, 1877, p. 860.

le sel alcalin de l'acide chlorophénylsulfureux ou phénylènedisulfureux : ce dernier est seul employé aujourd'hui.

On le prépare en faisant arriver des vapeurs de benzine pure (1 p.) dans 4 p. d'acide sulfurique chauffé à 240°, dans une cornue munie d'un réfrigérant à reflux.

On étend ensuite l'acide dans dix fois son volume d'eau, on neutralise par la chaux, on filtre ou on décante, et on précipite la chaux par le carbonate de soude. L'évaporation de la liqueur donne un mélange de sels para et méta très riche en ce dernier.

M. Ch. Girard a proposé de chauffer sous pression pendant quatre heures à 200-250° 10^{1/2} de benzine avec 15^{1/2} de sulfate de soude anhydre et 25^{1/2} d'acide sulfurique anglais. On sature de même par la craie ou la chaux, et on précipite par le carbonate de soude.

MM. Bindschaedler et Busch font arriver, en agitant, 24^{1/2} de benzine dans 90^{1/2} d'acide sulfurique fumant à 80°, puis ajoutent une nouvelle quantité d'acide en chauffant à 275° pour transformer l'acide mono en disulfureux. Le produit est dissous dans 2.000^{1/2} d'eau et saturé par la craie.

L'acide méta-phénylene disulfureux est déliquescents; il est bibasique; son sel de potasse se dissout dans 1 1/2 p. 100 d'eau à 100°, et peut être purifié par cristallisation: il a pour formule C⁶H⁴(SO³K)² + H²O et devient anhydre à 230°. Le sel de baryte, C⁶H⁴(SO³)² Ba + 2 H²O, cristallise en gros prismes; 100 p. d'eau en dissolvant 44 p. à 100°. Le sel de cuivre C⁶H⁴(SO³)² Cu + 6 H²O est très soluble.

L'acide paraphénylènedisulfureux donne un sel de potasse C⁶H⁴(SO³K)² + H²O, qui se dissout à 100° dans son poids d'eau. Le sel de baryte et le sel de plomb renferment chacun 1 molécule d'eau de cristallisation.

Voici les points de fusion des chlorures et des amides phénylènedisulfureux :

	Ortho.	Méta.	Para.
C ⁶ H ⁴ (SO ³ Cl) ²	103	63	132
C ⁶ H ⁴ (SO ³ AzH ²) ²	233	229	288

Le phénylènedisulfite de soude brut, obtenu comme nous l'avons dit plus haut, est fondu par quantités de 60^{1/2} avec 150^{1/2} de soude caustique à 76°, dissoute dans très peu d'eau, dans des bassines en fonte, en agitant fréquemment pendant huit à neuf heures entre 230° et 270°. La masse refroidie est dissoute dans 300^{1/2} d'eau bouillante, et acidulée pendant l'ébullition par l'acide chlorhydrique ou sulfurique; on filtre après refroidissement et on laisse cristalliser le sulfate ou chlorure de sodium, puis l'eau mère est traitée méthodiquement par l'éther dans de grands appareils en cuivre, clos, dans lesquels la perte d'éther ne dépasse pas 1 p. 100. Ils se composent de grands cylindres en cuivre d'environ 250^{1/2}, munis d'un agitateur; on les remplit du liquide à épuiser, et en agitant légèrement on fait arriver au bas de l'appareil, par une sorte de pomme d'arrosoir, de l'éther ordinaire, qui se distribue en filets et pendant son trajet dissout la résorcine; il forme en haut de l'appareil une couche qui est décantée par une prise disposée à un niveau déterminé; de là l'éther est dirigé dans des alambics chauffés à la vapeur, où il abandonne la résorcine; il est condensé et rentre dans l'appareil, jusqu'à épuisement complet du liquide.

La résorcine reste dans l'alambic sous la forme d'un liquide presque incolore, qui se solidifie par le refroidissement. On la chauffe dans des vases émaillés à 215°, pour chasser les dernières traces d'eau et d'éther, puis on la laisse refroidir. Les pains ainsi obtenus renferment 92-94 p. 100 de résorcine, un peu de phénol et de thiorésorcine; on les purifie par la distillation ou par une cristallisation dans l'eau ou la benzine.

La thiorésorcine se trouve dans la portion 240-250°; elle est précipitée par l'acétate de plomb, ce que ne fait pas la résorcine. Sa formule est $C_6H_4(SII)_2$; c'est un mercaptan (v. p. 196).

M. Muhlhauser décrit dans le journal de Dingler la fabrication de la résorcine. Nous en extrayons les indications suivantes :

Fabrication de la Résorcine.

La préparation de la résorcine, en partant de la benzine, comporte les opérations suivantes :

- Préparation de l'acide monosulfureux;
- Préparation de l'acide disulfureux;
- Préparation du benzoldisulfite de soude;
- Fusion pour l'obtention de la résorcine;
- Extraction de la résorcine;
- Purification.

Les appareils employés pour la préparation de l'acide monosulfureux sont :

Une chaudière en fonte à double enveloppe, portant un agitateur, pouvant être chauffée ou refroidie à volonté. Cette chaudière, d'une contenance de 400^{lit}, est en communication avec un réfrigérant ascendant en plomb.

Pour l'acide disulfureux :

Une chaudière en fonte à double enveloppe remplie d'huile, à feu nu, et munie d'un agitateur. Sa contenance est environ 800^{lit}; elle est également en communication avec un réfrigérant ascendant;

Une cuve de 3.000^{lit} munie d'un agitateur pour le traitement à la chaux, qui est en communication avec un monte-jus de 3.000^{lit} et un filtre-presse à 18 plateaux;

Une marmite de 3.000^{lit} pour la transformation du sel de chaux en sel de soude;

Un monte-jus de 3.000^{lit} relié à un filtre-presse à 6 plateaux;

Une plaque évaporeuse de 6.000^{lit}.

Deux marmites à concentration de 1.500^{lit} munies d'agitateurs;

Deux plaques sécheuses de 1^m,50 de diamètre sur 0^m,30 de hauteur;

Un moulin.

Pour la fusion :

Une marmite en fonte de 600^{lit}, chauffée à feu nu, et munie d'un agitateur.

Pour l'extraction de la résorcine :

Une cuve en pierre de 1.500^{lit}, avec couvercle, portant deux tuyaux à entonnoir pour amener l'acide, et un tube de dégagement;

Un monte-jus plombé de 1.500^{lit};

Une chaudière-mélangeur de 2.000^{lit} munie d'un agitateur, d'un décanteur de 2.000^{lit}, et d'un réservoir à alcool amylique de 500^{lit};

Un appareil à séparation d'alcool de 1.200^{lit};

Une chaudière à distillation pourvue d'une chemise de vapeur, d'un cône, d'un barbotur de vapeur et d'un réfrigérant.

Pour la purification :

Une plaque séchuse émaillée;

Un appareil à vide consistant en une petite chaudière en cuivre de 75^{lit}, chauffée à feu nu, et munie d'un thermomètre, d'un réfrigérant Liebig en cuivre, et d'un récipient portant un manomètre pour indiquer le vide, pour recevoir le produit de la distillation.

Préparation de l'acide monosulfureux. — On met dans la chaudière 300^{lit} d'acide sulfurique à 67° B. et 60[%] de benzinc aussi pure que possible, débarrassée complètement de thiophène. Les liquides une fois mélangés, on met la chaudière en communication avec le réfrigérant à reflux. La réaction commençee presque tout de suite. On met l'agitateur en marche et on fait arriver la vapeur dans la double enveloppe, assez lentement pour que le tuyau qui réunit la chaudière au réfrigérant ne paraisse pas chaud au toucher. Les vapeurs de benzine qui se dégagent sont condensées par le réfrigérant et retombent dans la chaudière. La réaction dure environ 10 heures. Le produit est de l'acide benzolmonosulfureux dissous dans un excès d'acide sulfurique.

Préparation de l'acide disulfureux. — Le mélange ci-dessus, refroidi, est transvasé dans la chaudière en fonte chauffée au bain d'huile pour être transformé en acide disulfureux.

A cet effet, on ajoute à la masse 85[%] de bisulfate de soude séché et moulu; on met l'agitateur en marche et on porte la température du bain d'huile à 240°. Il faut environ 4 heures pour que le contenu de la chaudière atteigne 225°. Cette température est maintenue 8 heures en agitant toujours. Il se dégage, surtout au commencement, de la benzine que l'on recueille, et de l'acide sulfureux qui est envoyé dans la cheminée.

Préparation du benzoldisulfite de soude. — Le produit encore chaud est versé dans une cuve en bois de 3.000^{lit}, contenant 1.500^{lit} d'eau, puis additionné d'un lait de chaux provenant de 200^{lit} de chaux que l'on passe préalablement à travers un tamis.

La liqueur légèrement alcaline est portée à l'ébullition.

Pour rendre le gypse cristallin et rendre sa filtration plus facile, on arrose le liquide bouillant de 800^{lit} d'eau; on chasse la masse dans le monte-jus, puis dans le filtre-presse à 18 plateaux. La liqueur filtrée est reçue sur une grande plaque évaporeuse.

Les gâteaux sont repris par 1.500^{lit} d'eau bouillante, traités ensuite par l'eau froide comme précédemment, et repassés au filtre-presse. Toutes les eaux de filtration sont réunies et amenées par évaporation à un volume de 2.000^{lit}.

Ces 2.000^{lit} sont versés dans les marmites à transformation du scl de chaux en scl de soude. Pour cela, on ajoute 6 à 10[%] de carbonate de soude, qui suffisent pour précipiter toute la chaux. On envoie au filtre-presse, par le monte-

jus, pour séparer le carbonate de chaux. La liqueur est reçue dans les marmites à concentration et évaporée jusqu'à ce que les agitateurs ne puissent plus fonctionner.

La dessiccation est achevée sur des plaques sècheuses.

Le produit est enfin moulu et tamisé.

Rendement.

$\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$	CaH_2	Sulfate.	CaO .	Soude.	CaH_2 récupéré.	Rendement
300	60	85	200	6,5	14	180
300	60	85	210	9	8	200

Obtention de la résorcine. — Dans la chaudière en fonte chauffée à feu nu, on met 250^{kg} de soude caustique et 40^{kg} d'eau pour accélérer la dissolution. On chauffe pour fondre le tout, et on continue jusqu'à disparition de la pellicule qui se forme à la surface. A ce moment la soude est assez chaude pour ne pas se solidifier en ajoutant le benzoldisulfite de soude.

On reconnaît que la chaudière possède la température convenable, quand un échantillon du sel se dissout en produisant un sifflement. On met l'agiteur en marche et on verse rapidement 125^{kg} de benzoldisulfite de soude, en arrêtant au besoin l'agiteur quand la violence de la réaction menace de faire déborder la chaudière.

Pour ajouter les 125^{kg}, il faut environ 30 minutes, pendant lesquelles il se forme une mousse abondante produite par le dégagement de l'eau, puis la réaction s'apaise, le produit devient huileux, se recouvre d'une mousse blanche, devient blanche jaunâtre, jaune, et finalement brun. La réaction terminée, on puise la masse qui forme bouillie et on la met sur des plaques de tôle où elle refroidit.

Extraction de la résorcine. — Les blocs refroidis sont concassés et jetés dans une grande pierre creusée qui contient environ 500^{litres} d'eau. On ajoute un peu d'acide chlorhydrique qui élimine l'acide sulfureux et dissout la résorcine. On reconnaît que la quantité d'acide chlorhydrique est suffisante lorsqu'un papier bleu de tournesol, trempé dans la solution, vire légèrement au rouge.

On fait alors couler la liqueur dans le montejus placé devant la cuve, d'où on l'envoie dans le mélangeur à agitateur. Dans cet appareil, on épouse quatre fois la solution de résorcine avec 100^{litres} d'alcool amylique, en mélangeant chaque fois la liqueur et l'alcool pendant 30 minutes, puis on l'envoie dans le décanteur cylindrique placé au-dessus du mélangeur.

On laisse reposer environ 4 heures, après quoi on fait retourner la solution saline dans l'appareil, et l'alcool amylique chargé de résorcine est envoyé dans le réservoir à alcool. Il suffit de quatre traitements pour épuiser entièrement la solution; généralement, le quatrième extrait est à peine coloré. Ces extraits sont réunis et abandonnés 12 heures dans l'appareil à séparation, pour permettre à la solution saline de se séparer complètement. Le lendemain, la solution alcoolique de résorcine est versée dans la chaudière à distillation et chauffée à 100° en faisant arriver un courant de vapeur d'eau dans la double enveloppe. Dès que l'on a atteint cette température, on fait arriver la vapeur directement dans l'appareil pour entraîner l'alcool amylique, tandis que la résorcine reste

dans la chaudière. La distillation est poussée jusqu'à ce qu'il n'arrive plus que de l'eau au condenseur.

La résorcine se trouve dans la chaudière en solution dans l'eau, cette solution est coulée sur des plaques sécheuses émaillées et séchée. Il faut environ 12 heures. Le produit obtenu est la résorcine brute.

Purification. — La purification de la résorcine se fait par distillation dans le vide. A cet effet, on prend le produit brut et liquide sur la plaque sécheuse, dont le poids est environ 30^{kg}, et on le verse dans une chaudière en cuivre portant un thermomètre. On ferme la chaudière, et on chauffe. Il passe d'abord un peu d'eau et de phénol. Ces produits sont condensés dans un réfrigérant Liebig en cuivre qui communique avec un récipient en cuivre, muni de deux robinets, l'un servant de robinet de vidange, placé au bas de l'appareil, l'autre mettant l'appareil en relation avec une pompe à vide.

On fait écouler ces premières portions par le robinet de vidange, et dès que la température a atteint 190°, on ferme ce dernier et on fait tomber la pression à 630^{mm}. La résorcine se met à bouillir et distille.

La seule précaution à prendre pendant la distillation est de veiller à ce que le réfrigérant ne se bouche pas; aussi, généralement, ne fait-on passer qu'un courant d'eau très lent, qui peut être interrompu à volonté. La résorcine se trouve à l'état liquide dans le récipient. Elle est coulée dans des moules en cuivre étamé.

Rendement.

Soude caustique.	Benzoldisulfite de soude.	HCl.	Alcool amylique.	Résorcine brute.	Rendement.
250	125	720	400	28	19
250	125	720	400	29	23

Recherche de la résorcine. — La réaction la plus sensible de la résorcine est sa transformation en phtaléine. On peut presque toujours l'extraire par l'éther du liquide qui la renferme. L'éther est évaporé dans un tube à essais, et l'extrait est rassemblé dans une gouttelette d'acide sulfurique; on ajoute une trace d'acide phtalique et on chauffe à 120-130°. En reprenant par l'eau ammoniacale, on voit facilement la fluorescéine, reconnaissable au dichroïsme verdâtre de sa solution alcaline.

Dosage de la résorcine. — M. Degener recommande le procédé suivant. La solution étendue de résorcine, additionnée d'une quantité suffisante d'iodure de potassium et de potasse caustique, est additionnée de chlorure de chaux titré en léger excès; on ajoute ensuite avec précaution de l'acide chlorhydrique étendu, puis un volume mesuré d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration complète. L'excès d'hyposulfite est mesuré par l'iode en présence d'amidon. Il se forme ainsi de la triiodorésorcine.

On peut aussi, tout simplement, verser dans la solution faible de résorcine de l'hypochlorite de chaux étendu jusqu'à ce que la couleur violette, qui disparaît de suite, n'apparaisse plus par une nouvelle addition; en opérant de même avec de la résorcine pure, on se fait une idée très suffisante de la valeur comparative de l'échantillon analysé.

HYDROQUINONE

L'hydroquinone est la paradioxybenzine $C_6H_4O_2$. Elle forme des prismes incolores, fusibles à 169°, que l'on peut sublimer en opérant avec précaution.

Elle se dissout dans 17 p. d'eau à 15°; elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine. La solution d'hydroquinone, avec l'ammoniaque ou la potasse, donne des matières brunes; elle se colore en jaune par l'acétate cuivreux, et à chaud le réduit en donnant de l'oxyde cuivreux et de la quinone. Les agents oxydants, perchlorure de fer, chlore, chromate, nitrate d'argent, précipitent de sa solution des aiguilles vertes à reflets métalliques, qui constituent l'hydroquinone verte, combinaison de quinone et d'hydroquinone, dont la formule est probablement $C_{18}H_{14}O_6$, ou ses dérivés chlorés.

Chaussée avec l'aniline et le chlorure de calcium à 250-260°, elle engendre 95 p. 100 de paroxydiphénylamine $C_6H_5N_2H_2O_2$, lamelles peu solubles dans l'eau chaude, fondant à 70° et bouillant à 330°. Au-dessous de 200° on obtient la diphenylparaphénylénediamine en lamelles fusibles à 152°, et dont la solution sulfurique se colore en rouge eerise par l'acide nitrique ou un dérivé nitré.

L'hydroquinone se dissout sans altération dans les sulfites alcalins; 3 molécules d'hydroquinone se combinent à une d'acide sulfureux en cristaux jaune citron.

Elle s'obtient le plus facilement en traitant la quinone par l'acide sulfureux et agitant le liquide incolore avec de l'éther.

M. Nietzky recommande le procédé suivant qui donnerait 70 p. 100 de rendement. On dissout 4 p. d'aniline dans 8 p. d'acide sulfurique étendu de 30 p. de son volume d'eau; on refroidit le liquide et on ajoute peu à peu en agitant environ 2 1/2 p. de bichromate de potasse finement pulvérisé. Si le mélange s'échauffait beaucoup, il serait nécessaire d'interrompre cette addition et de refroidir. Le noir d'aniline qui se forme produit une sorte de bouillie, laquelle se liquéfie par de nouvelles additions de bichromate, en laissant un liquide brun sale. On sur-sature alors par l'acide sulfureux, on filtre et on agite avec de l'éther, qui abandonne l'hydroquinone sous la forme d'une masse brune.

L'hydroquinone se prépare aisément, d'après MM. Weselsky et Schuler, en faisant bouillir le diazophénol (para) avec 10 à 15 p. 100 d'acide sulfurique et de l'eau jusqu'à ce que le liquide soit rouge foncé. On laisse refroidir, on épouse par l'éther, et ce dernier, distillé, abandonne l'hydroquinone.

Les méthylhydroquinones se préparent en faisant bouillir, au réfrigérant à reflux, 50 p. d'hydroquinone et 64,5 p. d'iodure de méthyle avec une solution dans l'alcool méthylique de 25,5 p. de potasse, jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu. On distille l'alcool méthylique et le résidu est distillé par la vapeur; la diméthylhydroquinone se condense en cristaux fusibles à 56°. Le résidu de la distillation est épousé par l'éther, celui-ci distillé et le résidu, traité à froid par la benzine, qui laisse l'hydroquinone; et on purifie par distillation la méthylhydroquinone, qui bout à 242° et se prend en cristaux fusibles à 53°.

La diméthylhydroquinone en solution acétique fournit avec l'acide nitrique de densité 1,25 une nitrodiméthylhydroquinone fusible à 71°,5, qui par réduction engendre une amidodiméthylhydroquinone qui fond à 81°. Cette nitrodiméthylhydroquinone, chauffée avec l'ammoniaque, donne une nitroamidométhoxybenzine fondant à 125°; le dérivé éthoxylé correspondant fond à 109°. (Brevet allemand 36014 du 24 septembre 1885, à Aug. Scheidel, à Milan.)

L'histoire de ces dérivés est analogue à celle des méthylrésorcines.

Les éthylhydroquinones se préparent de même, en remplaçant les 64,5 p. d'iodure de méthyle par 72 p. d'iodure d'éthyle et l'alcool méthylique par l'alcool éthylique.

L'éthylhydroquinone fond à 66° et la diéthylhydroquinone à 71°.

L'acide hydroquinonedisulfureux $C_6H_4(OH)_2(SO_3H)_2$ donne des sels bien cristallisés, et sa solution est colorée en bleu par le perchlorure de fer.

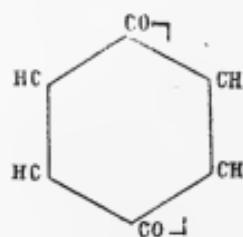
Le thiohydroquinone $C_6H_4(SH)_2$ forme des tables à pans, incolores, fusibles à 98°.

La dinitrohydroquinone cristallise en feuillets brillants, d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude et l'alcool. Sa solution est colorée en bleu intense par les alcalis ou l'ammoniaque.

Les hydroquinones chlorées et bromées se préparent en traitant par l'acide sulfureux les quinones chlorées.

L'hydroquinone monochlorée se sublime avant de fondre; celle dichlorée fond à 164° et se sublime déjà à 120°; celle trichlorée fond à 130°, et donne un éther diéthylique fusible à 68°,5 et un dérivé diacétyle fusible à 153°; enfin la tétrachlorhydroquinone se sublime à 220° et fond bien au dessus; elle est presque insoluble dans l'eau même bouillante; son éther diéthylique fond à 112° et son diacétate à 243°.

Quinone. — La quinone est, comme nous l'avons vu, un paradioxyde de phénylène.



Elle se forme dans l'oxydation de beaucoup de dérivés benzéniques, surtout des paradérivés.

L'acide quinique a longtemps servi à la préparer, comme donnant le plus de rendement. On se sert du quinate de chaux coloré, mais déjà purifié, que l'on distille avec 4 p. de peroxyde de manganèse et 1 p. d'acide sulfurique concentré étendu de la moitié de son poids d'eau. La masse se boursoufle beaucoup et il se dégage des vapeurs jaunes qui se condensent dans le récipient; on détache les aiguilles, on les sèche dans du papier buvard et on les purifie par sublimation.

M. Nietzky recommande d'opérer avec l'aniline comme pour la préparation de l'hydroquinone; seulement on emploie 3 1/2 p. de bichromate au lieu de 2 1/2;

on laisse réagir quelques heures, puis on chauffe le tout à 35°. On agite ensuite avec de l'éther; celui-ci, après distillation, abandonne de la quinone, qu'on séche par expression. Les eaux mères, qui en renferment encore des quantités notables, sont traitées par l'acide sulfureux et épuisées par l'éther, pour extraire l'hydroquinone.

La quinone renferme généralement une trace d'hydroquinone verte; on la purifie en la distillant avec la vapeur d'eau, mais cette opération entraîne toujours de grandes pertes.

Le rendement en quinone varie de 50 à 70 p. 100.

Elle cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 115°, très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Elle se sublime déjà à la température ordinaire. Sa solution aqueuse s'oxyde à l'air. Avec l'ammoniaque aqueuse, elle donne une résine noire; mais le gaz ammoniac la transforme en une masse verte formée de quinonamide C_6H_5AzO . Elle se combine aux amines primaires en donnant des composés bien cristallisés, peu solubles, colorés en rouge pourpre par l'acide sulfurique.

La quinone fixe l'acide chlorhydrique en solution concentrée et particulièrement en solution chloroformique donne l'hydroquinone monochlorée $C_6H_5ClO^2$ fusible à 98°.

Nous avons vu qu'elle se combinait à l'hydroquinone en donnant l'*hydroquinone verte ou quinhydrone*; avec le phénol, on a la *phénoquinone*, aiguilles rouges fusibles à 71°; avec l'acide pyrogallique, la *pyrogalloquinone* $C_8H_4O^2$.

La *tétrabromochinone* $C_6Br_4O^2$, ou *bromanile*, se prépare en mélangeant 10 p. de brome, 3 p. d'iode et 50 p. d'eau, puis ajoutant 1 p. de phénol. La réaction est très violente. Quand elle est terminée, on fait digérer une ou deux heures à 100°, on laisse refroidir, on filtre à la trompe et on enlève par le sulfure de carbone le tribromophénol; on lave une ou deux fois à l'alcool bouillant et on fait cristalliser dans la benzine. Elle ressemble beaucoup au chloranile; l'acide sulfureux la transforme en tétrabromohydroquinone; avec la potasse, on a l'acide dibromanilique, $C_6Br_2(OH)^2O^2$, analogue à l'acide chloranilique, mais que l'acide sulfurique ne réduit pas. Les dérivés du bromanile sont très voisins de ceux du chloranile, et leur histoire chimique est la même.

Les quinones chlorées se forment par la distillation d'un mélange de 4 p. de quinate de chaux avec 3 p. de sel marin, 2 p. de peroxyde de manganèse et 4 p. d'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau; on fait bouillir tant qu'il passe avec l'eau une huile qui se solidifie à froid. Cette masse solide est séchée, puis épuisée à froid par de petites quantités d'alcool à 85°, lequel laisse la quinone dichlorée et dissout la mono et la trichlorée. A l'alcool qui les renferme, on ajoute trois fois son volume d'eau, et on redissout le précipité dans l'alcool bouillant. Il se dépose d'abord de grandes lames de quinone trichlorée, puis des aiguilles de monochlorée; quand celles-ci apparaissent, on filtre, on précipite par l'eau et on fait cristalliser plusieurs fois la quinone monoehlorée; celle-ci est fusible à 57°, et décomposable par l'ébullition de sa solution aqueuse; elle est soluble dans l'eau bouillante; on peut aussi la préparer par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la quinone dissoute dans le chloroforme.

La quinone dichlorée cristallise en prismes jaune foncé fusibles à 154°, insolu-

lubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther. Elle renforme les deux atomes de chlore dans la position para. Carius a proposé de la préparer en introduisant dans des fioles 48^e de benzine dissoute dans 300^e d'acide sulfurique ; on ajoute 150^e d'eau, et après refroidissement 150^e de chlorate de potasse et encore 100^e de benzine. Au bout de huit à dix jours, à 18-20°, la réaction est complète ; on chauffe vers 66-70°, on décante la couche supérieure, on la lave et on la distille ; le résidu au delà de 150° se prend en masse cristalline de dichloroquinone.

On connaît une autre dichloroquinone, fusible à 120°, qui s'obtient en dissolvant le phénol trichloré dans l'acide nitrique fumant, et dans laquelle les deux atomes de chlore sont dans la position métá.

La quinone trichlorée fond à 164° ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud et l'éther. La potasse la transforme en acide chloranilique.

La quinone tétrachlorée ou chloranile, $C_6Cl_4O_2$, cristallise en paillettes jaunes, qui se subliment sans fondre. Elle est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant, un peu soluble dans l'éther, assez soluble dans la benzine.

L'acide sulfureux la convertit en hydroquinone tétrachlorée, mais en solution alcoolique chaude elle donne la quinhydrone chlorée correspondante. Le chlorure d'acétyle la transforme en éther diacétique de la tétrachlorohydroquinone, fusible à 245°.

L'acide trichlorohydroquinonesulfureux se prépare en dissolvant la trichloroquinone dans une solution de sulfite de potasse ; le sel de potasse se dépose et peut être purifié par cristallisation dans l'eau ; il a pour formule



eau qu'il perd à 110-120°. Il est très soluble dans l'eau chaude et l'alcool, et sa solution est colorée en bleu foncé par le perchlorure de fer.

Bouillie avec le bisulfite d'ammoniaque jusqu'à dissolution complète, la perchloroquinone donne l'acide dichlorohydroquinonedisulfurcux $C_6Cl_2(OH)_2(SO_3H)_2$, dont les sels d'ammoniaque et de potasse renferment 2 molécules d'eau de cristallisation. Le sel de plomb est jaune, basique et insoluble.

Avec le bisulfite de potasse, ou mieux le sulfite neutre, on a, outre l'acide précédent, l'acide thiochronique $C_6(OII)(OSO_3II)(SO_3II)^2$, on les sépare par cristallisation des sels de potasse dans l'alcool bouillant, le thiochronate étant le moins soluble, ou par lévigation, les cristaux de thiochronate étant les plus lourds. Le sel de potasse renferme 4 molécules d'eau de cristallisation, dont il perd la moitié à 130°.

En chauffant à 70° une solution concentrée de thiochronate de potasse avec un peu de potasse caustique, on obtient par le refroidissement des cristaux de dioxyquinonedisulfite ou euthiochronate de potasse $C_6(HO)^2(O)^2(SO_3K)^2 + 2H_2O$, soluble dans l'eau, surtout chaude ; le perchlorure de fer colore sa solution en brun foncé. Le sel de baryte a pour formule $C_6O^{10}S^2Ba^2 + 4H_2O$; il est donc tétra-basique. Par réduction, l'acide euthiochronique donne l'acide tétr oxybenzoldisulfureux $C_6(OII)^2(SO_3II)^2$.

L'acide chloranilique, dont nous avons parlé, est la dioxydichloroquinone,

$C_6(OH)_5Cl^2O^2$; on l'obtient en humectant le chloranile avec de l'alcool, et l'introduisant dans la solution à 4 p. 100 de potasse caustique, chauffée à 50°, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus. La liqueur est filtrée chaude, et on ajoute goutte à goutte de la potasse caustique, jusqu'à ce qu'une tâte refroidie se solidifie. On laisse alors refroidir le tout; le chloranilate de potasse cristallise; il forme de beaux prismes rouge pourpre, $C_6Cl^2O^4K^2 + H_2O$; il est soluble dans l'eau, insoluble dans la potasse caustique. Le sel de soude renferme 4 H_2O ; le sel de baryte $C_6Cl^2O^4Ba + 9H_2O$, est peu soluble dans l'eau bouillante; les sels d'argent, de plomb, de cuivre sont insolubles. L'acide chloranilique forme des paillettes d'un blanc rougeâtre, solubles dans l'eau, presque insolubles dans les acides chlorhydrique et sulfurique faibles; il a pour formule $C_6Cl^2O^4H^2 + H_2O$, qu'il perd à 115°. Par réduction, au moyen de l'amalgame de sodium, il donne la dichlorotétroxybenzine, ou acide *hydrochloranilique*, $C_6Cl^2(OH)^4$, qui se réoxyde rapidement à l'air quand il est humide; il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Le chlorure d'acétyle le transforme en dérivé diacétylé ou tétracétylé.

L'ammoniaque aqueuse et chaude dissout le chloranile et le transforme en chloranilamate d'ammoniaque $C_6Cl^2O^2(AzH^2)OAzH^+ + 2H_2O$, lequel cristallise par refroidissement; il perd son eau à 120°. L'acide cristallise en belles aiguilles d'un noir foncé peu solubles dans l'eau froide, qui renferment $2\frac{1}{2}$ molécules d'eau.

Si l'on emploie l'ammoniaque alcoolique, outre le sel précédent qui reste dissous dans l'alcool, il se forme un précipité de chloranilamide, $C_6Cl^2O^2(AzH^2)^2$, qu'on lave à l'alcool froid; on la dissout dans l'alcool chaud additionné d'un peu de potasse, on filtre chaud et on ajoute un acide; la chloranilamide cristallise. Elle est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'éther; la potasse bouillante la transforme en chloranilate.

En dissolvant à froid le chloranile en poudre dans l'aniline, il se forme à la longue des cristaux bruns qu'on purifie par des lavages à l'alcool, à l'éther, et qu'on fait cristalliser dans la benzine bouillante, qui ne les dissout qu'en petite quantité: c'est le dérivé diphenylé de la chloranilamide $C_6Cl^2O^2(AzH^2C_6H^5)^2$.

La chloranilamide et son dérivé phényle se dissolvent à froid dans l'acide sulfurique concentré en développant une belle coloration bleue. Si l'on chauffe cette solution à 100°, il se forme un acide sulfoconjugué insoluble dans l'eau; si l'on chauffe au-dessus de 100°, ces acides deviennent solubles et peuvent teindre la soie en brun.

Préparation du chloranile. — On dissout 3 p. de chlorate de potasse dans 70 p. d'eau bouillante, et on ajoute 1 p. de phénol, dans un vase de grande capacité, double au moins du volume de la solution. On ajoute alors 14 p. d'acide chlorhydrique et on agite vivement. La liqueur se trouble, s'échauffe; après une violente effervescence, il se dépose du chloranile brut que l'on recueille sur un filtre et qu'on exprime. On l'introduit dans une fiole avec son poids d'eau et la moitié de son poids d'iode; on chauffe dans un bain de paraffine et on fait passer un courant rapide de chlore. Quand celui-ci n'est plus absorbé, après 10 à 12 heures, on distille le chlorure d'iode et on fait cristalliser le chloranile pur dans la benzine. Le rendement atteint 425 p. 100 du poids du phénol.

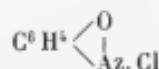
D'après M. Cræbe, on verse dans une capsule de l'acide chlorhydrique étendu

de son volume d'eau, et on y projette peu à peu 4 p. de phénol et 4 p. de chlorate de potasse, en chauffant doucement. Des cristaux rouges se forment; on ajoute du chlorate par petites portions jusqu'à ce que les cristaux deviennent jaunes; on les lave à l'eau puis à l'alcool froids; c'est un mélange de trichloroquinone et de chloranile. On les met en suspension dans de l'eau qu'on sature d'acide sulfureux; au bout de 12 à 24 heures, les cristaux jaunes sont devenus incolores. On épouse par l'eau bouillante et on filtre. La solution laisse déposer de la trichlorohydroquinone pure, qu'on réoxyde par le perchlorure de fer ou l'acide azotique. Le résidu est la tétrachloroquinone, renfermant encore un peu de trichloro qu'il est très difficile de séparer; on peut essayer des cristallisations dans la benzine, qui réussissent quelquefois.

Fabrication. — On mélange parties égales de phénol et d'acide sulfurique, qu'on chauffe au bain-marie de manière à faire l'acide paraphénolsulfureux. On prend 2 parties de ce produit brut, qu'on dissout dans un grand vase en grès muni de son couvercle, à l'aide de 40 p. d'eau chaude; on ajoute 4 à 5 p. de chlorate de potasse, et dès que ce sel est dissous, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique. La réaction est très vive, il se dégage d'abondantes vapeurs de chlore, et à la surface du liquide on trouve une couche de cristaux rougeâtres au bout de 24 heures. On complète l'action en faisant arriver de la vapeur dans la masse; il se dégage des produits volatils très désagréables à respirer. Les cristaux jaunes formés sont recueillis sur une toile et bien lavés à l'eau chaude. On a ainsi le chloranile brut généralement suffisant pour la fabrication des matières colorantes. Pour le purifier, on peut chauffer avec de l'acide chlorhydrique concentré pendant quelques heures, le produit préalablement desséché, dont la trichloroquinone se convertit en tétrachlorohydroquinone; en oxydant par l'acide chromique ou nitrique, on n'a plus que du chloranile.

Un autre procédé consiste à oxyder le trichlorophénol par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse.

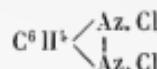
Quinonechlorimide. — Ce composé a pour formule :



et s'obtient en dissolvant 100 g de chlorhydrate de paramidophénol dans 2 litres d'eau et un peu d'acide chlorhydrique, puis ajoutant une solution concentrée de chlorure de chaux, à froid, jusqu'à coloration jaune; on épouse par l'éther qu'on distille jusqu'à réduction au dixième; la quinonechlorimide cristallise par le repos; les eaux mères en donnent encore un peu, puis abandonnent de la quinone et des produits bruns.

Elle fond à 85°: elle est peu soluble dans l'eau froide; son meilleur dissolvant pour la faire cristalliser est l'acide acétique. Elle détone un peu au-dessus de son point de fusion, mais peut néanmoins être partiellement sublimée avec précaution. Distillée avec l'eau, elle se transforme en quinone et sel ammoniac. L'acide sulfurique la transforme en acide amidophénolsulfureux. Avec les phénols elle se condense en présence d'acide sulfurique en composés colorés.

Quinonedichlorimide. Ce composé :



se forme en faisant réagir sur 1 molécule du chlorhydrate de paraphénylénediamine, 3 molécules de chlore à l'état de chlorure de chaux, jusqu'à ce que le précipité soit presque blanc. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'acide acétique chauds, l'éther et la benzine. Elle irrite la peau; elle détone à 121°.

PHLOROGLUCINE

La phloroglucine est une trioxybenzine, $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3$; il est probable que deux oxyhydriles sont dans la position méta. Les cristaux renferment deux molécules d'eau, qu'ils perdent à 100°. Elle fond à 220°; elle est assez soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlorure de chaux développe une coloration orange, et le perchlorure de fer colore sa solution aqueuse en violet rouge foncé. La phloroglucine et l'acide chlorhydrique colorent le ligneux en rouge violacé.

Dans certains cas, elle perd de l'eau et donne la phloroglucide $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^3$.

Le brome donne un dérivé tribromé, et l'acide nitrique un dérivé nitré.

Son dérivé triacétyle cristallise en petits prismes insolubles dans l'eau.

La phloroglucine réduit la liqueur de Fehling; elle se combine aux alcalis en donnant des sels délicieux. Elle n'est guère précipitée que par le sous-acétate de plomb.

Dissoute dans 5 p. d'ammoniaque chaude, elle donne la phloramide,



peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; sa solution se colore assez vite à l'air. Elle ne se colore pas avec le perchlorure de fer, réduit le nitrate d'argent et ne précipite pas les sels de plomb. C'est une base salifiable à sels cristallisés. Le chlorhydrate $\text{C}^6\text{H}^7\text{AzO}^3\text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$ et le sulfate $(\text{C}^6\text{H}^7\text{AzO}^3)^2\text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ perdent leur eau à 100° et sont solubles.

Préparation. — On prépare aujourd'hui la phloroglucine en fondant la résorciné avec de la soude caustique en assez grand excès. Il se forme de l'hydrogène; dès que ce dégagement se calme, on enlève du feu et on laisse refroidir. Sur de petites quantités le tout dure environ 25 minutes. La masse, de couleur brun choéolat, est traitée par l'acide sulfurique faible; il se dégage de l'acide carbonique et on voit se déposer des flocons bruns, dont la proportion ne dépasse pas 2 p. 100 du poids de la résorciné; on les sépare en filtrant le liquide à chaud; ce dernier est ensuite refroidi puis épuisé par l'éther; par la distillation de celui-ci, la phloroglucine cristallise; on l'égoutte à la trompe, on la presse et on la fait cristalliser en présence d'un peu de noir animal. Dans les eaux mères de phloroglucine on trouve de la pyrocatechine (2 à 3 p. 100 de la résorciné), environ 1,5 p. 100 d'un tétraoxydiphényle $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4$, dirésorciné, et une huile

non étudiée qui est sans doute un produit de condensation. Le rendement en phloroglucine atteint 60-70 p. 100.

ACIDE PYROGALLIQUE

L'acide pyrogallique ou pyrogallol paraît être l'orthoparatrioxybenzine, $C_6H^3(OH)^3$, les trois oxyhydryles occupant les positions 1, 2, 4.

Il cristallise en petites aiguilles brillantes, soyeuses, fusibles à 115°, et qui distillent au-dessus de 210° en se décomposant. Il se dissout dans 2 1/2 p. d'eau à 13°; il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Il se conserve assez longtemps inaltéré à l'air quand il est sec. En solution aqueuse, il absorbe l'oxygène en brunissant; cette absorption est immédiate en présence des alcalis. On peut le conserver quelques mois, dissous dans l'alcool absolu.

Il réduit les sels d'or, d'argent, de mercure; il est toxique.

Sa solution se colore en bleu noir par le sulfate ferreux renfermant un peu de sel ferrrique; le perchlorure de fer donne une coloration rouge.

L'acide azotéux donne une coloration brune; cette réaction est très sensible.

Le chlore et le bromé le transforment en produits de substitution. L'iode est sans action.

Le tribromopyrogallol $C_6 Br^3(OH)^3$ se forme quand on mélange du brome sec et du pyrogallol. On fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il renferme 1 molécule d'eau de cristallisation. Il est à peu près insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le décompose. Les alcalis développent une coloration rouge foncé, passant rapidement au brun à l'air. Le sulfate ferreux donne en liqueur étendue une coloration bleu foncé, qui passe bientôt au noir.

En faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acide pyrogallique, on obtient le triacétylpyrogallol $C_6H_3(O, C_2H_5O)_3$, qu'on purifie par lavage à l'eau, dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. Il est tout à fait insoluble dans l'eau, et se comporte vis-à-vis des alcalis comme l'acide pyrogallique, mais ne donne pas de coloration avec les sels de fer.

L'acide pyrogallique forme avec les bases des sels, la plupart instables à l'air; on peut cependant préparer le sel d'antimoine $C_6H_3(OH)_2(OSbO)$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, ne se décomposant pas à 130°, par l'acide pyrogallique et l'émétique. Il paraît y avoir plusieurs sels de plomb basiques et un sel d'alumine cristallisables, obtenu en dissolvant l'alumine en gelée dans l'acide pyrogallique et concentrant dans le vide.

L'acide pyrogallique chauffé à 230-250°, se décompose en eau et acide métagallique $C_6H^3O^2$, matière brune amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans les alcalis, et précipitée par les acides; ce produit se décompose à 260° en laissant du charbon. Le sel de potasse est neutre au papier de tournesol et donne, avec le nitrate d'argent, un précipité dont la composition répond à la formule $C_6H^3AgO^2$.

Les oxydants et la potasse concentrée chaude décomposent l'acide pyrogallique en acides carbonique, oxalique et acétique.

L'acide pyrogallique et l'ammoniaque n'ont pas d'action en vases clos. Au contact de l'air, il se forme une matière brune amorphe désignée sous le nom de pyrogalléine $C^{18}H^{10}Az^6O^{10}$, soluble dans l'eau et l'alcool, précipitant par les sels métalliques.

L'acide sulfurique fumant dissout le pyrogallol en donnant l'acide pyrogallolsulfureux $C^6H^2(OH)^3(SO^3H)$; en employant 25^e d'acide pyrogallique pour 10^e d'acide sulfurique à 45 ou 50 p. 100 d'anhydride, au bout de 2 minutes le mélange est solide, et après 10 minutes la réaction est complète.

L'acide pyrogallolsulfureux est un peu soluble dans l'eau froide; il donne un sel de potasse $C^6H^2(OH)^3SO^3K + 2H^2O$, un sel d'argent $C^6H^2(OAg)^3SO^3Ag$ et un sel de baryte $[C^6H^2(OH)^3SO^3]^2Ba + H^2O$ bien cristallisés, qui, avec la baryte en excès, donne au contact de l'air un magnifique précipité violet.

On obtient en même temps un acide pyrogalloldisulfureux dont le sel de baryte, $C^6H^2(OH)^3(SO^3)^2Ba + H^2O$, cristallisable, donne avec la baryte un précipité bleu.

En dissolvant l'acide pyrogallique dans l'eau additionnée d'acétate de méthylène $CH^2(OC^2H^2O^2)^2$, et ajoutant de l'acide chlorhydrique, il se forme un composé incolore, amorphe, peu soluble, précipitant la gélatine. Avec un excès d'aldéhyde formique, le composé est rouge. Le composé incolore devient insoluble par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique faible, qui le transforme à la longue dans le composé rouge.

L'aldéhyde et le pyrogallol, en tubes scellés, donnent une masse vitreuse d'un brun rouge, insoluble dans la potasse; si l'action se passe en présence de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se forme une matière rouge, virant au violet par les alcalis. Le chloral agit de même.

L'aldéhyde benzoïque donne deux produits: un produit rouge $C^{26}H^{16}O^7$, et son dérivé hydrogéné $C^{26}H^{22}O^7$. Ce dernier s'obtient seul quand la réaction se passe en présence d'acide chlorhydrique concentré, en solution aqueuse froide ou alcoolique bouillante; il est insoluble dans l'alcool et un peu soluble dans l'acétone. À 200°, il perd de l'hydrogène et régénère le corps $C^{26}H^{16}O^7$, lequel est soluble dans l'alcool et teint le coton comme la galléine.

Avec l'aldéhyde salicylique, on a le composé correspondant $C^{26}H^{22}O^9$, qui est un peu soluble dans l'alcool.

Le furfural et l'acide pyrogallique donnent avec l'acide chlorhydrique une belle matière d'un bleu indigo, soluble dans l'eau en vert et reprécipitée en bleu par l'acide chlorhydrique.

L'oxydation ménagée de l'acide pyrogallique par le nitrate d'argent ou le permanganate donne naissance à la purpurogalline, dont la formule est $C^{26}H^{16}O^9$; dans cette dernière action et en présence d'acide sulfurique, il se forme en même temps de la pyrogalloquinone, comme l'ont montré MM. Ph. de Clermont et P. Chautard, qui ont récemment repris l'étude de la purpurogalline; ces chimistes recommandent le procédé suivant de préparation: on dissout 10^e de pyrogallol dans 25 à 30^e d'eau, et on ajoute 500^e de solution à 10 p. 100 de gomme arabique; on introduit le tout dans un matras de 2^{1/2}, afin d'augmenter la surface d'aération, et on abandonne deux mois. On ajoute alors beaucoup

d'eau, on laisse déposer le précipité, on décante; on lave ainsi plusieurs fois par décantation, enfin on récolte sur un filtre et on reprend deux ou trois fois par l'alcool pour enlever les dernières impuretés. Le rendement au bout de quinze jours est de 17 p. 100; après trois semaines, 28 p. 100; au bout d'un mois, de 40 p. 100, et de deux mois, de 67 p. 100.

La purpurogalline se sublime vers 200°, et cristallise en aiguilles rouge grenat; elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et surtout dans l'éther et la benzine; ses solutions sont jaunes. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec lequel elle forme une combinaison cristallisée. La potasse et l'ammoniaque la dissolvent en bleu fugaee, qui passe au vert, puis au jaune. Les sels métalliques donnent des laques; avec les sels d'argent et d'or ces laques se décomposent bientôt en laissant le métal.

Essai de l'acide pyrogallique. — L'acide doit être très blanc, très léger, et surtout exempt de points noirs.

On peut le doser par le permanganate de potasse, en fixant le titre de celui-ci avec un type.

Préparation. — On mélange l'acide gallique avec le double de son poids de pierre ponce, on introduit le mélange dans une cornue tubulée de manière à n'en remplir que la moitié; on plonge jusqu'au col dans un bain de sable, et on fait arriver par la tubulure un courant de gaz acide carbonique, afin d'empêcher toute rentrée d'air. En chauffant, on obtient dans le récipient de 30 à 32 p. 100 du poids de l'acide gallique, le rendement théorique étant de 74 p. 100.

MM. de Luynes et Espérandieu proposent de chauffer l'acide gallique avec deux à trois fois son poids d'eau, dans un autoclave à 200 ou 210° pendant une demi-heure; le joint entre le couvercle et le culot de l'autoclave est fait au moyen d'une rondelle de carton, qui laisse passer les gaz, comme on le sait, en retenant les vapeurs. La solution à peine colorée d'acide pyrogallique ainsi obtenue, bouillie avec du noir animal, puis filtrée, est rapidement évaporée à feu nu, et le résidu, légèrement brun ou rose, est distillé dans le vide, ce qui a lieu presque instantanément; on a presque le rendement théorique de produit blanc.

Éthers de pyrogallol. — En chauffant en vase clos au bain-marie 10 p. d'acide pyrogallique, 18 p. de potasse caustique et 51 p. de sulfovinate de potasse, il se forme le triéthylpyrogallol $C_6H^3(OCH^2H^5)^3$, fusible à 39°, insoluble dans la potasse; le diéthylpyrogallol $C_6H^3(OH)(OCH^2H^5)^2$, fusible à 79°, et l'éthylpyrogallol $C_6H^3(OH)^2(OCH^2H^5)$, fusible à 95°.

Le diméthylpyrogallol $C_6H^3(OH)(OCH^3)^2$ se prépare en chauffant quatre ou cinq heures à 150-160°, 10 p. d'acide pyrogallique, 9 p. de potasse et 22 p. d'iodure de méthyle, le tout dissous dans l'alcool méthylique. Le même éther se trouve dans la portion bouillant à 250-270° du goudron de bois de hêtre; on l'isole en combinant le tout au chlorure de benzoyle, séparant la combinaison benzoïque, fusible à 118° et décomposant celle-ci par un alcali. Le diméthylpyrogallol fond à 54-52° et bout à 233°. Les agents oxydants le transforment en cédrirct ou cérulignone et en pittacalle s'il était mélangé de monométhylpyrogallol.

TOLUÈNE

Le toluène est la méthylbenzine $C_6H_5\cdot CH_3 = C_6H_4 - CH_3$.

Le toluène pur est un liquide incolore, d'odeur plus agréable que celle de la benzine, sa densité est à 0° de 0,882, à 15° de 0,872, à 20° de 0,865; il ne se sodifie pas à — 20° et bout à 110°5-111° vers 760^{mm} de pression.

Il est insoluble dans l'eau, un peu moins soluble dans l'alcool que la benzine, assez soluble dans l'éther, soluble en toutes proportions dans le sulfure de carbone et les carbures benzéniques; il dissout le soufre, le phosphore et l'iode. Sa vapeur, en passant dans un tube chauffé au rouge, donne de la benzine, du diphenyle, du phénanthrène, de l'anthracène et d'autres carbures; si le tube rouge est rempli de litharge, on a du diphenyle, du stilbène, de l'anthracène, du phénanthrène et des carbures liquides.

Action des haloides. — Le chlore agit à froid sur le toluène, en donnant des dérivés chlorés dans le noyau benzénique; il se forme un mélange des monochlorotoluènes $C_6H_5\cdot Cl\cdot CH_3$, dérivé ortho et dérivé para; en augmentant la quantité de chlore, on obtient des mélanges des différents dichlorotoluènes, tri et tétrachlorotoluènes, puis le pentachlorotoluène $C_6Cl_5\cdot CH_3$, très peu soluble dans le sulfure de carbone, et formant des aiguilles blanches, fusibles à 218° et bouillant à 301°, inattaquées par l'acide azotique fumant.

Dans les vapeurs de toluène bouillant, le chlore se substitue, au contraire, dans la chaîne méthylique, et donne le chlorure de benzyle $C_6H_5\cdot CH_2Cl$, qui se comporte comme l'éther chlorhydrique d'un alcool primaire, l'alcool benzyllique; en continuant à faire arriver le chlore, on a le chlorobenzol $C_6H_5\cdot CHCl_3$, puis le chlorure de benzényle (trichlorure de benzyle) $C_6H_5\cdot CCl_3$.

Le brome agit de même ; à froid on obtient un mélange des deux bromotoluènes $C_6H^5Br.C_6H^3$, ortho et para, à chaud on a le bromure de benzyle $C_6H^5.C_6H^2Br$.

En faisant agir le chlore et le brome successivement à froid et à chaud, on obtient des corps mixtes, ainsi : $C_6H^5Cl.C_6H^2Br$, ou $C_6H^5.C_6HClBr$.

L'iode n'agit qu'à une température très élevée vers 250° , en donnant des produits de décomposition.

L'acide iodhydrique à 280° et en grand excès transforme le toluène en heptane C_7H^{16} (hydrure d'œnanthyle).

Agents oxydants. — La plupart agissent sur le toluène en transformant le groupe CH^3 en groupe CO^2H , et donnant de l'acide benzoïque $C_6H^5CO^2H$. Ainsi, le bichromate de potasse avec l'acide sulfurique, l'acide chromique dissous dans l'acide acétique, l'acide azotique étendu, le permanganate de potasse. Avec l'acide azotique concentré et chaud, il se forme des acides benzoïque et nitrobenzoïque avec une notable proportion d'acide cyanhydrique.

Acide chlorochromique. — Il donne du chlorure de benzyle.

Acide nitrique. — Au-dessous de 1,42 de densité, il n'agit pas à froid. Plus concentré ou mélangé d'acide sulfurique, il donne les nitrotoluènes ortho et para ou des binitrotoluènes, suivant les conditions de température, de concentration ou de mélange d'acides ; il se forme toujours une petite quantité d'acide cyanhydrique, de nitrobenzine et de corps bruns solubles dans la potasse.

Acide sulfurique. — Il attaque lentement le toluène ; on peut rendre cette action plus rapide en chauffant et agitant ; avec l'acide sulfurique fumant la réaction est très rapide. Il se forme toujours des acides sulfoconjugués, le groupe SO^3H entrant dans le noyau benzénique ; on obtient deux acides crésyl-sulfureux, ortho et para, et, en outre, une petite quantité de sulfotoluides, si l'on est parti d'acide fumant.

Le toluène se combine à l'acide picrique, la combinaison cristallisée est peu stable.

Action physiologique. — Elle est assez mal connue. On sait que le toluène est oxydé dans l'économie, et s'élimine à l'état d'acide hippurique.

Préparation. — Le toluène se trouve aujourd'hui dans le commerce à un degré de pureté suffisant pour la plupart des usages ; on peut le fractionner au moyen d'une de ces petites colonnes fabriquées pour les laboratoires, ou, au besoin, d'un appareil à plateaux de MM. Le Bel et Henninger ; ces auteurs recommandent l'emploi de tubes à 15 boules pour séparer la benzine du toluène en deux distillations (voyez *Agenda du Chimiste* de 1882, p. 356). Mais il sera toujours préférable de prendre le toluène pur de l'industrie et de le distiller trois ou quatre fois dans un appareil à 2 ou 3 boules, en rejetant ce qui passe au-dessous de 110° et au-dessus de 112° , puis mettant de côté les premières parties distillées, qui peuvent renfermer une partie de la benzine. Dans ces conditions, on peut arriver à un degré de pureté presque absolu, et la proportion de benzine et de xylène finit pour se restreindre à quelques dix-millièmes.

On a recommandé, pour le préparer à l'état de pureté complète, un procédé long et difficile qui consiste à transformer le toluène en acides sulfoconjugués dont on prépare le sel de potasse facilement cristallisable et aisément à purifier ;

celui-ci est décomposé par l'acide sulfurique, on reprend par l'alcool qu'on évapore ensuite, et le résidu, décomposé par la vapeur d'eau, abandonne le toluène pur qu'on séche et qu'on distille sur du sodium (voy. *Encyclopédie*, t. VI, p. 381).

On a aussi proposé de laver le carbure commercial avec son volume d'acide sulfurique à 64° B. (renfermant 1/8° d'eau) : on agite bien, on laisse reposer, on décante et on lave à l'eau; puis on distille le carbure en fractionnant aux environs de 110-111°.

Fabrication. — Le toluène se retire industriellement des benzols 50 p. 100 dans les mêmes appareils que la benzine; on fait arriver sous la chaudière de la vapeur à 3 1/2 atmosphères et le serpentin est maintenu à 105°. Il passe alors entre 110° et 112° du toluène ne renfermant que 1 p. 100 au plus d'impuretés, c'est-à-dire pur au point de vue industriel, les impuretés s'éliminant toujours par les pertes inévitables des traitements subséquents.

Essais. — Il ne doit pas être attaqué par l'acide sulfurique étendu de 1/8° d'eau; et, à la distillation, il doit passer entre 110° et 112°.

Il renferme souvent un homologue du thiophène, le thiotolane, dont on recherche la présence comme on fait pour le thiophène dans la benzine.

Usages. — Il sert à la préparation du nitrotoluène pour la fabrication de la fuchsine, et du chlorure de benzyle qui est employé à faire l'aldéhyde et l'acide benzoïque; ou bien, chloré, donne le chlorobenzol que l'on peut transformer en indigo, et le trichlorure de benzyle qui est la base du vert malachite et de ses homologues.

En dehors de l'industrie des matières colorantes, il est employé à l'état impur comme dissolvant des résines et pour le dégraissage.

TOLUÈNES CHLORÉS

L'action du chlore sur le toluène est très énergique; on ajoute d'habitude au carbure 2 à 3 p. 100 d'iode, ou mieux 1 p. 100 de perchlorure de molybdène qui est plus commode en ce qu'il s'élimine par un lavage à l'ammoniaque; on opère à froid et à l'obscurité. Quand le liquide a augmenté de 40 p. 100 de son poids, on fractionne, et la portion qui passe au-dessous de 140° est de nouveau chlorée; le résidu est distillé dans un courant de vapeur d'eau pour éliminer les composés iodés, puis il est décanté, lavé à l'alcali, puis à l'eau pure, séché et fractionné en recueillant de 156° à 165°; c'est un liquide, piquant vivement les yeux, et qui renferme les deux isomères ortho et para non séparables par la distillation.

Les trois isomères ont été préparés à l'état de pureté par des moyens indirects : le dérivé ortho bout à 158°, le dérivé méta à 156°, le dérivé para fond à + 6°,5 et bout à 160°,5. Leur formule est $C_6H_5Cl_2$.

Le toluène bichloré se prépare de même; c'est un liquide incolore de densité 1,255 à 18°, bouillant à 196°, et composé de deux isomères au moins de formule $C_6H_5Cl_2$.

Le trichlorotoluène $C_6H_3Cl^3.CHI^3$ se présente sous deux formes : des cristaux fusibles à 73° et bouillant à 235° et un liquide bouillant à 237°.

Le tétrachlorotoluène $C_6HCl^4.CHI^3$ existe également sous deux formes : de longues aiguilles fusibles à 91°,5 et bouillant à 271°, et un liquide huileux qui bout à 280°-290°.

Le pentachlorotoluène $C_6Cl^5.CHI^3$ se prépare en poussant jusqu'au bout l'action du chlore sur le toluène additionné d'iode, il forme des aiguilles blanches fusibles à 218°, distillant à 301°, inattaquables par l'acide nitrique fumant.

TOLUÈNES BROMÉS

L'action du brome sur le toluène donne naissance à deux dérivés monobromés, dont l'un, le para, est solide, et peut aisément se séparer de l'ortho liquide. Il est nécessaire de refroidir le toluène avec de l'eau et d'y faire tomber le brome goutte à goutte à l'aide d'un tube à entonnoir ; on recueille dans de l'eau l'acide bromhydrique qui se dégage ; l'appareil 56 de la planche 12 est préférable ; pour 10 p. de toluène et 0,1 p. d'iode, il faut environ 17 p. de brome. Quand tout le brome est ajouté, on abandonne 24 heures ; on lave avec une solution alcaline, on distille en recueillant de 179 à 184°, on laisse refroidir cette portion 24 heures et on la place dans un mélange réfrigérant. Les cristaux qui se déposent sont égouttés sur de l'amiante, essorés, puis exprimés à la presse. On a ainsi le parabromotoluène fusible à 28°,5 et bouillant à 184°,6 ; sa densité à 30° est de 1,4. Il est inattaquable par le cyanure de potassium, la potasse, l'ammoniaque et les sels d'argent.

Le liquide est de l'orthobromotoluène renfermant en dissolution des quantités notables de l'isomère para. On peut le purifier en le dissolvant dans 3 fois son poids de ligroïne sèche et ajoutant du sodium en tranches minees, ce métal attaque surtout le dérivé para ; au bout de 8 jours, on filtre à la trompe, on distille et on fractionne la portion 170-190°, puis on recommence ce traitement. On arrive ainsi à un produit sensiblement pur. L'orthobromotoluène bout à 184° et a pour densité 1,401 à 18°.

Le sodium ne l'attaque que vers 50° en donnant un dicrésyle liquide.

Le métabromotoluène, obtenu par voie indirecte bout à 184°, reste liquide à -20°, et a pour densité 1,4 à 21°.

NITROTOLUÈNES

Des trois nitrotoluènes prévus par la théorie, le dérivé méta est très difficile à obtenir, et seulement par voie indirecte, en traitant par l'acide azoteux et l'alcool, la métanitroparatoluidine.

L'orthonitrotoluène ne peut se préparer pur que par un procédé analogue, mais son mélange avec de faibles proportions du dérivé para s'obtient assez aisément dans l'industrie.

L'orthonitrotoluène pur est un liquide de densité 1,102 à 23°, et bouillant à 223°.

Le chlore le transforme facilement à 150-200° en chlorure d'orthonitrobenzyle ($\text{AzO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ fusible à 47°).

Le *métanitrotoluène* fond à 16°, sa densité à 22° est de 1,468, il bout à 230°.

Le *paranitrotoluène* cristallise en prismes fusibles à 54°, il bout sans décomposition à 236°. Le chlore, agissant vers 190°, le transforme en chlorure de para-nitrobenzyle fusible à 71°.

Les agents oxydants (bichromate et acide sulfurique) transforment les nitro-toluènes méta et para en acides nitrobenzoïques correspondants; l'ortho est attaqué plus profondément mais moins vite; l'acide sulfurique donne des acides nitrocrésylsulfurcux.

L'acide paranitrocresylsulfurcux réduit par le tannin ou l'acide pyrogallique en liqueur alcaline fournit l'orangé mikado (brevet 46252, t. II).

Préparation. — L'action de l'acide nitrique sur le toluène en présence de l'acide sulfurique donne le dérivé ortho mélangé d'un peu de para. Dans un ballon renfermant 100^{cc} de toluène, on fait couler en agitant, et par petites portions, un mélange de 72^{cc} d'acide nitrique à 40° B. et 100^{cc} d'acide sulfurique à 66° B, en maintenant la température entre 30° et 50° au plus. Il est prudent de ne pas dépasser ces quantités, et d'avoir à côté de soi une terrine d'eau pour y couler le mélange si la réaction devenait trop vive. Quand tout l'acide est ajouté, on abandonne quelques heures, on lave le produit huileux à l'eau, et on le séche. Il renferme 60 à 70, quelquefois 80 p. 100 de produit ortho.

Le paranitrotoluène se prépare en faisant couler le toluène à l'aide d'un entonnoir effilé et par petites portions, au milieu de 3 p. d'acide nitrique fumant, de densité 1,47 à 1,50, débarrassé préalablement de vapeurs nitreuses par un courant d'air ou d'acide carbonique bien sec et contenu dans un ballon refroidi par l'eau; la température ne doit pas dépasser 25 à 30°. L'action est très énergique; au bout de quelques heures de repos, on précipite par l'eau. L'huile ainsi obtenue, lavée et séchée, a pour densité 1,48 et bout vers 226°; elle renferme 60 à 75 p. 100 de dérivé para.

Ces deux produits se trouvent facilement dans le commerce; ils renferment le mélange des trois isomères, avec l'ortho ou le para dominant, suivant les conditions de formation. Il est donc plus simple de purifier les produits commerciaux.

L'orthonitrotoluène est soumis à des séries de distillations fractionnées, de préférence dans le vide, en recueillant de 2° en 2°, jusqu'à ce que l'on ait une portion bouillant nettement à 222-223°, et qui, d'après MM. Beilstein et Kühlberg, constituerait l'orthonitrotoluène. D'après M. Rosenstiel, on pourrait abaisser encore ce point d'ébullition à 218° et avoir un mélange ne renfermant plus que 14 p. 100 de para; on le ramènerait à n'en plus renfermer que 9 p. 100 en traitant le mélange par le bichromate et l'acide sulfurique renouvelé une ou deux fois, le para s'oxydant le premier.

Le paranitrotoluène, bouillant vers 236°, se trouve dans les dernières portions du fractionnement; on peut aussi l'extraire des mélanges riches produits par l'acide nitrique. Il est quelquefois nécessaire de procéder à une distillation fractionnée; mais le plus souvent il suffit d'exposer le liquide au froid pour que le paranitrotoluène cristallise; les cristaux sont essorés, séchés et soumis à des

crystallisations réitérées dans l'alcool. Le mélange liquide qui reste peut servir à faire le dérivé ortho.

Par distillation à la vapeur d'eau, 1 kg d'eau entraîne 30% d'ortho et 20% de para.

Fabrication. — Les appareils servant à nitrer le toluène sont les mêmes que ceux de la nitrobenzine (p. 98, et pl. 9, fig. 36 à 38); mais nous recommanderons plus spécialement l'appareil horizontal, fig. 37-38.

Pour avoir un mélange riche en dérivé ortho, on emploie les proportions suivantes :

Acide azotique à 40%	112 ^{1/2}
Acide sulfurique à 66%	140
Toluène	110

L'appareil en fonte reçoit le toluène. L'opération est conduite comme pour la nitrobenzine, en surveillant l'agitation qui doit être très régulière et assez rapide, et la température, qui ne doit pas dépasser 50°, ni rester stationnaire au-dessous de 30°; on ralentit ou augmente le débit des tourbillons d'aides suivant ces indications et, au besoin, on refroidit au moyen de la nappe d'eau extérieure que l'appareil permet d'employer.

On peut nitrer ainsi en 3 heures 200 ou 300 g de toluène. Il est bon de ne pas dépasser ces quantités dans le même appareil. La réussite et le rendement dépendent de la surveillance exercée sur le thermomètre et l'agitateur.

Le produit obtenu doit distiller entre 220 et 240° et avoir pour densité à 15°, 1,167 ou 22° Bé. On peut en séparer une partie du para en faisant cristalliser celui-ci à l'acide d'un serpentin garni du liquide de machine à glace.

Quoi que l'on fasse, il est impossible d'obtenir un nitrotoluène qui ne renferme de petites quantités de nitrobenzine; le groupe méthylque du toluène paraît brûler avec formation d'aides cyanhydrique et carbonique.

Le mélange riche en para se prépare dans le même appareil, en faisant arriver dans le toluène de l'acide azotique de densité 1,47 au moins, débarrassé autant que possible de vapeurs nitreuses. Il faut empêcher la température de dépasser 30°, en faisant sans cesse couler de l'eau autour de l'appareil.

M. Rosenstiel a obtenu, dans ses recherches classiques sur les deux toluidines, des résultats un peu différents; à basse température et avec 1 p. 1/2 d'acide nitrique de densité 1,5 pour 1 p. de toluène, il a obtenu 67 p. 100 d'ortho, et, au contraire, à 40° et avec 3 ou 4 p. d'aide nitrique, il a eu 65 p. 100 de dérivé para. Pour le détail des expériences et la théorie de la production des nitrotoluènes qu'il en a déduites, nous renverrons le lecteur au grand mémoire qu'il a publié à ce sujet dans les *Annales de chimie et de physique*.

On peut purifier le paranitrotoluène d'après le brevet allemand en instance L., n° 5842, du 16 janvier 1890, à M. Lange d'Amersfoot, en traitant 274 g du mélange par exemple à portions égales des isomères par 400 g d'acide sulfurique à 20 p. 100 d'anhydride; ou par 240 g d'acide à 33 p. 100, entre 50 et 100°. On verse dans l'eau froide: le paranitrotoluène inaltiqué cristallise et la solution renferme l'acide orthonitroresylsulfureux.

MM. Reverdin et de la Harpe proposent par le dosage du paranitrotoluène sa

transformation en acide dinitrostilbène disulfureux qu'on dose colorimétriquement. On dissout dans l'acide sulfurique fumant de l'orthonitrotoluène renfermant une proportion connue de para, 5 p. 100, par exemple, en chauffant légèrement au bain-marie : on verse dans l'eau, on neutralise par la soude et on dilue à un volume donné; on opère de même avec le produit à essayer : les deux solutions sont chauffées avec de la soude et comparées colorimétriquement. Les mélanges riches en para sont dilués avec de l'ortho pur jusqu'au titre approché de 5 p. 100.

Binitrotoluènes. — On n'en connaît que quatre :

Le paranitrotoluène, traité par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, en chauffant pour compléter la réaction, donne surtout l'orthopara-binitrotoluène, fusible à 71°, cristallisé en aiguilles, peu soluble à froid dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, plus soluble à chaud.

L'orthonitrotoluène donne le dérivé précédent et le diortho fusible à 61°,5°.

Le métanitrotoluène donne un composé métaparabinitré fusible à 60°.

Enfin, on connaît un quatrième binitrotoluène fusible à 92°, préparé en partant des binitroluidines et qui est diméta.

Trinitrotoluènes. — Le dérivé α, paradiortho, fond à 82° et cristallise en aiguilles. Du métanitrotoluène ont été obtenus le β fusible à 112° et le γ fusible à 104°.

TOLUIDINES

Les trois toluidines correspondant aux trois nitrotoluènes sont connues ; l'ortho et la para sont industrielles, aussi décrirons-nous sommairement la métatoluidine, afin de nous étendre davantage sur les propriétés de ses isomères.

Leur formule est



Métatoluidine. — Liquide de densité 0,998 à 25°, ne se solidifiant pas à — 13° et qui bout à 197°. Par oxydation elle fournit la toluquinone.

Son dérivé acétylé fond à 65°,5 et bout à 303°; 100 p. d'eau en dissolvant 0,44 p. à 43°.

Elle fournit trois dérivés nitrés : celui renfermant AzO_2 en 2, le CH_3 étant en 4, fond à 134°; le AzO_2 en 6, fond à 53°, et celui en 5, à 93°.

La monométhylmétatoluidine bout à 200°; avec l'anhydride acétique elle donne une méthylacétométatoluïde fusible à 66° et bouillant à 250°.

La diméthylmétatoluidine bout à 206-208°.

L'acide iodique en solution concentrée donne avec la monométhyltoluidine un gris passant au violet gris et se solidifiant en partie, avec la diméthyltoluidine un violet plus rouge et moins gris, restant liquide.

La métatoluidine donne, avec la solution sulfurique d'acide chromique, une coloration jaune brun, que l'eau fait virer au vert, puis disparaître; la monomé-

thyltoluidine donne du brun acajou, passant au vert et au bleu; la diméthyltoluidine du jaune orangé peu intense passant au vert.

L'acide nitrique, en présence d'acide sulfurique, donne une coloration rouge passant au rouge sang puis au rouge sale; l'eau fait virer cette nuance à l'orange. La monométhyltoluidine donne un jaune brun; la diméthyltoluidine un orangé clair.

En ajoutant à une petite quantité de métatoluidine quelques centimètres cubes d'eau et un égal volume d'éther, puis quelques gouttes d'une solution fraîche de chlorure de chaux, l'eau se trouble et se colore en jaune brunâtre, l'éther devient rougeâtre; on le décante et on l'additionne d'acide sulfurique très dilué; l'eau se colore en violet par un sol d'une base incolore soluble dans l'éther. Le chlorure de chaux ne donne rien avec la diméthyltoluidine, mais par l'addition d'acide acétique donne une coloration cramoisie passant de suite au jaune. La monométhyltoluidine donne une coloration brun violacé passant au violet gris par l'addition d'acide acétique.

La métatoluidine n'a aucune action sur le tournesol et ses sels ont une réaction acide; on peut donc les titrer par la soude. Ils se colorent en rose à l'air.

Le nitrate cristallise en tables solubles dans 5 p. d'eau à 23°, plus solubles encore dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau et l'alcool, et forme des lamelles minces groupées en rosace.

Le sulfate neutre forme des aiguilles solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'oxalate neutre $(C_7H_9Az)^2C_2H_2O^4 + H_2O$ ressemble à la cholestérine; il se forme quand on mélange des solutions alcooliques chaudes d'acide oxalique et de métatoluidine, celle-ci en grand excès.

L'oxalate acide forme des aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il perd de son poids déjà vers 75°.

On connaît aussi un sesquioxalate $(C_7H_9Az)^3(C_2H_2O^4)^2$, lamelles que l'on peut faire recristalliser sans décomposition.

Orthotoluidine. — Liquide incolore, huileux, très réfringent, de densité 1,0002 à 16°3, bouillant à 201° sous la pression de 744^{mm} (Rosenthal); bouillant à 197° et de densité 1,003 à 20°2 et 0,998 à 25°5 (Beilstein et Kühberg). Elle ne se solidifie pas à -20°. 100 p. d'eau en dissolvant 1,6 p. à 28° et 4,7 p. à 45°. Elle se mélange en toutes proportions avec les carbures liquides, l'alcool et l'éther.

Au contact de l'air, elle se colore et donne à la longue une résine brune, soluble en rouge intense dans les acides. A l'électrolyse, sa solution donne au pôle positif une coloration violette, virant au rouge par les oxydants (Goppelsröder).

L'acide arsénique ou le nitrate mercurique, vers 200°, donne de la rosaniline; la solution sulfurique d'acide chromique donne une coloration brune, puis bleue; tandis que le bichromate de potasse, ajouté à la solution de chlorhydrate d'orthotoluidine, donne un abondant précipité noir verdâtre, virant par la soude au noir violacé; l'éther en sépare une poudre noire insoluble, en se colorant en

brun violet; il entraîne ainsi une base violette, donnant par l'acide acétique faible un sel bleu, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et virant au vert par l'acide sulfurique (l'aniline donnant, dans les mêmes conditions, un brun orange).

L'acide iodique développe une coloration bleue, puis verte, et finalement donne un précipité noir.

Avec le chlorate de cuivre, à 43-30°, on a un produit vert bleuâtre foncé, que le carbonate de soude à l'ébullition fait passer au noir violacé.

Le chlorure de chaux donne, avec l'orthotoluidine dissoute dans l'éther en présence d'un égal volume d'eau, des matières brunes solubles dans l'eau, et l'éther dissout une base incolore dont les sels sont violet pourpre; on décante l'éther et on l'agit avec de l'acide acétique dilué, qui entraîne la matière colorée. Cette réaction très sensible peut servir à retrouver la toluidine dans l'aniline, dont le violet reste dans la première eau acide.

En solution légèrement acidulée, et en présence de paradiamidotoluène, le perchlorure de fer développe une belle coloration verte.

L'acide nitrique fumant, en présence d'acide sulfurique à 51° B., donne une coloration orange qui passe au brun, au violet, enfin à l'acajou.

Le brome mélangé d'air, engendre des dérivés di et tribromés.

L'acide azoteux donne, suivant la vivacité de la réaction, de l'amidoazoorthotoluène ou de l'amidoazobenzol.

Sels. — Les sels sont en général assez solubles mais moins que ceux d'aniline correspondants, et cristallisables. Ils se colorent en rose, puis en rouge violacé, à l'air et à la lumièrre. Leur réaction est acide.

Nitrate. — Prismes larges et aplatis ou lamelles, insolubles dans la benzine et le sulfure de carbone, solubles à 19° dans 10 p. d'eau et à 16°,5 dans 4 p. d'alcool à 90°.

Chlorhydrate. — Prismes renfermant 1 molécule d'eau, qu'ils perdent à 80°; efflorescents; solubles dans leur poids d'alcool, à peine solubles dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine; 100 p. d'eau en dissolvant 37,4 p. à 15°,5; ses solutions se sursaturent facilement.

Chloroplatinate $2(C_7H_9Az.HCl) \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. — Aiguilles jaunes, décomposées vers 50°, peu solubles dans l'eau; cette solution s'altère déjà à 30° en donnant du noir d'aniline mélangé de platine, et un produit violet soluble.

Chlorozincate $2(C_7H_9Az.HCl) \cdot ZnCl_2$. — Tables groupées concentriquement, très soluble dans l'eau; il n'est pas encore fondu à 205°.

Formiate. — Aiguilles en chevêtées quand on refroidit au-dessous de 0° la solution de la base dans l'acide à 60 p. 100; se liquéfie de nouveau au-dessus de 0°. La chaleur donne aisément du formoorthotoluide.

Oxalate. — Le sel acide $C_7H_9Az.C_2H_2O_4 + Aq.$, se dissout dans 200 p. scullement d'éther; il est très soluble dans l'eau et l'alcool; il cristallise en prismes.

Le sel neutre $(C_7H_9Az)^2C_2H_2O_4$, forme des paillettes nacrées solubles à 21° dans 42 p. d'eau, 39 p. d'alcool à 84 p. 100 et 130 p. d'éther commercial ou 250 p. d'éther pur (Beilstein et Kühlberg); d'après M. Rosenstiehl, 100 p. d'éther en

dissoudraient 0,26 p. à 44°, 0,37 p. à 48° et 0,62 p. à 33°. L'eau bouillante le transforme assez rapidement en orthocrésyloxamate d'orthotoluidine



Sulfate. — Le sel acide n'est pas connu. Le sel neutre $(\text{C}_7\text{H}_9\text{Az})^2\text{S}\text{H}_2\text{O}^+$ + 2Aq., cristallise en tables, solubles en 12 p. d'eau à 45°, 10 p. d'eau à 20° et 64 p. d'alcool à 90 p. 100 à 47°; à l'état anhydre, il forme de petits cristaux qui se colorent à l'air en violet, puis en vert; la solution aqueuse devient rose. Il est insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. D'après MM. Beilstein et Kühlberg, il se dissout dans 13 p. d'eau à 22° et dans 64 p. d'alcool à 90 p. 100, à 24°,5.

Tartrate. — Aiguilles incolores.

Dérivés substitués. — Les dérivés bromés, chlorés et iodés s'obtiennent par la réduction des nitrotoluènes bromés, chlorés et iodés correspondants.

L'action directe du brome sur l'acétoorthotoluide donne un dérivé métabromé que l'on saponifie par la potasse alcoolique; on chasse l'alcool et on distille la base dans la vapeur d'eau. La métabromoorthotoluidine fond à 57°,5 et bout à 240°; elle est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool. Le nitrate cristallise en longues aiguilles fusibles à 183° et solubles dans 20 p. d'eau à 47°.

La métanitroorthotoluidine 1-2-3 se prépare par la saponification de l'orthoacétotoluide nitré; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et fond à 127-128°; elle cristallise de l'acide nitrique faible en aiguilles jaunes brillantes. Son isomère 1-2-6 fond à 94°,5, celui 1-2-3 à 97°, et celui 1-2-4 à 107°; celui-ci se forme par nitration directe en solution sulfurique.

Acétoorthotoluide. — On fait bouillir trois jours un mélange d'orthotoluidine et d'acide acétique cristallisables, en cohabant; puis on distille. L'acétoorthotoluide passe à 296°; elle cristallise en aiguilles fusibles à 107° et solubles dans 53 p. d'eau à 19°, très solubles dans l'acide acétique, même très étendu (sa solution dans 4 p. d'acide acétique cristallisables, additionnée de 80 p. d'eau, ne se trouble pas, mais laisse déposer l'acétoparatoluide à peu près insoluble, que l'on peut séparer ainsi). Le brome, en présence d'eau, la transforme en dérivé bromé fusible à 156°. Introduite par petites portions dans l'acide azotique à 45° bien refroidi, en précipitant ensuite par la neige et faisant cristalliser le dépôt dans l'alcool, elle donne un dérivé métanitré fusible à 196°, très peu soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool.

Formotoluide. — Elle se prépare comme l'acétotoluide; elle fond à 50° et bout à 180° en se décomposant partiellement. Elle cristallise en paillettes, peu solubles dans l'eau pure, plus solubles dans l'eau acidulée ou les sels d'orthotoluidine.

Oxatoluide. — Quand on chauffe à 100-110°, l'oxalate neutre d'orthotoluidine, en arrêtant quand une tâte, dissoute dans l'eau, ne précipite plus par le chlorure de calcium, la masse renferme deux produits que l'on sépare par l'eau tiède.

La poudre blanche insoluble est l'oxatoluide, ou oxamide orthocrésylique, insoluble dans les dissolvants neutres, fusible à 120° et bouillant à 240° en se décomposant.

L'eau dissout le crésyloxamate de toluidine (C_7H_7) $AzH.CO.CO^2H$ (C_7H_8Az), cristallisé en belles aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; précipitant par le chlorure de baryum des paillettes nacrées.

Dioirthocrésylamine. — Liquide incristallisable, bouillant à 304-308°.

Méthylorthotoluidine. — En chauffant 75 p. d'orthotoluidine avec 70 p. d'acide chlorhydrique et 40 p. d'alcool méthylique, à 200-220°, en autoclave émaillé, pendant une journée, on obtient la monométhylorthotoluidine sous la forme d'un liquide de densité de 0,973 à 1°, bouillant à 207-208°, se colorant à l'air en violet brun. Le chloroplatinate cristallise en aiguilles jaunâtres. La nitrosamine correspondante est volatile avec la vapeur d'eau et se colore rapidement en violet. Avec l'anhydride acétique, la méthyltoluidine donne un dérivé acétyle fusible à 55-56° et bouillant à 250°. En ajoutant au mélange précédent 27 p. d'alcool méthylique de plus et opérant dans les mêmes conditions pendant deux jours, on a la diméthylorthotoluidine $C_7H_7.Az.(CH_3)^2$ bouillant à 182-184°. Le chlorhydrate de nitrosodiméthylorthotoluidine cristallise en aiguilles jaunes.

Ces dérivés méthylés donnent les réactions suivantes :

Avec la solution sulfurique d'acide chromique, le monométhylé, jaune-brun acajou ; le diméthylé, jaune orangé, puis vert.

Avec l'acide iodique, le monométhylé, violet, passant au vert, se solidifiant en partie ; le diméthylé, violet faible.

Avec le chlorure de chaux : rien ; après l'addition d'acide acétique : le monométhylé, violet intense ; le diméthylé, rouge brun, passant au jaune puis au vert.

Avec l'acide sulfurique et nitrique, le monométhylé, brun rougeâtre, devenant verdâtre ; le diméthylé, orangé clair.

L'éthylorthotoluidine a pour densité à 15°, 5, 0,9534 et bout à 213° ; son dérivé acétyle bout à 235°.

Paratoluidine. — Cette base cristallise de l'alcool en larges lames ressemblant à la naphtaline, fusibles à 45° et bouillant à 200° (Beilstein et Kühlberg) à 205°, 5 (corrigé, Stadeler), 198° (Musspratt et Hofmann). Elle est très volatile avec la vapeur d'eau. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'alcool méthylique, les carbures, les huiles grasses et essentielles ; elle se dissout à 41°, 5 dans 285 p. d'eau et l'éther l'enlève à ce dissolvant.

La solution aqueuse bleuit un peu le papier de tournesol et colore en jaune intense le bois de sapin.

L'électrolyse donne une matière brune, soluble dans l'alcool, teignant la soie en jaune brunâtre (Goppelsröder).

L'air oxyde en la colorant en jaune puis en brun.

La solution sulfurique d'acide chromique produit une coloration rouge fuchsine puis violette.

Le bichromate de potasse, ajouté en solution saturée à du chlorhydrate de paratoluidine dissous, donne, au bout de 24 heures, un précipité marron, auquel l'éther enlève une substance jaune et l'eau acidulée un corps rouge jaunâtre.

L'acide iodique solidifie la masse en la colorant en rouge fuchsine.

Le chlorate de cuivre donne un beau marron vif, qui devient terne par un lavage au carbonate de soude.

Le chlorure de chaux détermine une coloration rouge orange peu intense.

Le brome fournit des bromotoluidines (méta et diméta).

L'acide sulfurique renfermant de l'acide nitrique engendre une coloration rouge fuchsine, puis violette, enfin acajou. Il est préférable de dissoudre la paratoluidine dans l'acide sulfurique à 85 p. 100 ($\text{SO}_4^{\text{H}_2} + \text{H}_2\text{O}$), on ajoute une goutte d'acide nitrique pur et on agite; le liquide se colore en beau bleu foncé qui, au bout d'une minute passe au violet, au rouge et au brun. En présence d'aniline et d'orthotoluidine, on a des violettes ou des rouges, à moins qu'il n'y ait des chlorures en présence, c'est-à-dire formation d'eau régale, qui colore ces bases indistinctement en bleu.

Mentionnons ici que Rudolf a breveté (n° 34234 du 5 avril 1885) sa préparation par la réduction du chlorure de paranitrobenzyle au moyen de fer ou de zinc, et de l'acide chlorhydrique.

Buch l'obtient par le paraérsyloïl et le chlorure de zinc ammoniacal.

Chauffée avec du soufre, elle fournit la thioparatoluidine.

Sets. — Ses sels sont cristallisables et offrent une réaction acide; on peut les doser par titrage alcalimétrique à 97-98 p. 100 près, la base ne bleuissant pas sensiblement le papier de tournesol, et étant séparée en un magma cristallin par les alcalis. Ils colorent les fibres ligneuses en jaune foncé à l'air.

Arséniate. — Lamelles peu fusibles.

Azotate. — Longues aiguilles plates insolubles dans la benzine et le sulfure de carbone, solubles dans 6 p. d'eau à 23°, dans 2 p. 1/2 d'alcool à 90 p. 100, et dans 250 p. d'éther (plus solubles que ceux d'aniline et d'orthotoluidine).

Chlorhydrate. — Lamelles blanches solubles dans 4 p. 1/2 d'eau à 11° et à 17° dans 4 p. d'alcool à 90 p. 100, peu solubles dans l'éther, et sublimables; ses solutions ont une tendance à la sursaturation. Il est moins soluble, ainsi que le bromhydrate et l'iodhydrate, que les sels correspondants d'aniline et d'orthotoluidine).

Chloraurate. — Aiguilles jaunes, brillantes, solubles dans l'eau chaude; ce sel se forme quand on ajoute du chlorure d'or à du chlorhydrate de paratoluidine en solution; il se précipite et se prend au bout de quelque temps en une masse feutrée, fusible dans l'eau vers 50-60°, se dissolvant à plus haute température, et cristallisant par le refroidissement.

Chloroplatinate. — Paillettes oranges assez peu solubles dans l'eau et l'alcool.

Chlorozincate ($\text{C}_7\text{H}_9\text{Az} \cdot \text{HCl})_2\text{ZnCl}_2 + n\text{H}_2\text{O}$. — Il se forme, quand on laisse évaporer lentement une solution de chlorure de zinc et de chlorhydrate de paratoluidine; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et se sépare de ce dissolvant à l'état anhydre. On l'obtient également en dissolvant dans l'acide chlorhydrique faible une combinaison basique $\text{C}_7\text{H}_9\text{Az} + \text{ZnCl}_2$, qui cristallise quand on mélange des solutions alcooliques de paratoluidine et de chlorure de zinc, et qui est décomposée par l'eau.

Cobalticyanure ($\text{C}_7\text{H}_9\text{Az})_6\text{H}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Cy}^{12} + 12\text{H}_2\text{O}$. — Prismes incolores.

Iodozincate basique. — Analogue au chlorozincate basique; aiguilles incolores groupées en mamelons.

Oxalate acide (le sel neutre n'a pu être obtenu). — Cristallise en prismes orthorhombiques solubles dans 175 p. d'eau froide, dans 206 p. d'alcool à 34 p. 100, et dans 6.000 p. d'éther à 15° ou dans 2.300 p. d'éther à 35°; il est à peu près insoluble à froid dans la dissolution de bioxalate d'orthotoluidine; on peut le faire cristalliser dans l'eau bouillante.

Paraphénolsulfite. — Grands prismes incolores, fusibles à 202° et se dédonblant, à une température supérieure, en phénol et acide paramidocrésylmétasulfureux; ils sont solubles dans 20 p. d'eau à 17°.

Phosphate. — Sel incristallisable.

Sulfate neutre. — Se dépose en poudre cristalline blanche quand on traite par l'acide sulfurique une solution éthérée de paratoluidine; il se dissout à 22° dans 20 p. d'eau et 77 p. d'alcool à 84 p. 100; il est insoluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. D'après Musspratt et Hofmann, il renferme 1 molécule d'eau de cristallisation; d'après Beilstein et Kühlberg, il est anhydre. Le sel acide paraît peu stable et se dissocie par l'eau.

Dérivés substitués. — En faisant passer de l'air chargé de vapeurs de brome dans une solution aqueuse de chlorhydrate de paratoluidine, on obtient un dérivé dibromé aux places 3-5, qui ne forme pas de sels et est insoluble; on filtre, on évapore à sec et on reprend par l'eau; l'ammoniaque précipite de cette solution une métabromoparatoluidine liquide fusible à + 8° et bouillant à 240°; sa densité est de 1,51 à 20°; elle forme des sels cristallisables. On l'obtient aussi en bromant l'acétotoluïde et saponifiant le produit. Quant au dérivé dibromé dont il a été question, il cristallise en aiguilles fusibles à 73°. Un dérivé tribromé s'obtient par l'action du brome en excès sur l'acide paramidocrésylsulfureux, et fond à 113°; il est dénué de propriétés basiques.

La métachloroparatoluidine est liquide et bout à 222°; sa densité à 20° est de 1,151; ses sels sont cristallisables.

En traitant par le sulfhydrate d'ammoniaque l'orthoparadinitrotoluène de Cahours, ou en nitrant la paratoluidine à 0° en présence de 20 à 30 fois son poids d'acide sulfurique, on obtient une orthonitroparatoluidine fusible à 77°,5, peu soluble dans l'eau froide, et dont les sels sont cristallisés.

En nitrant l'acétoparatoluïde dissoute dans 4 p. d'acide sulfurique à 0°, et saponifiant le produit, on obtient une métanitroparatoluidine fusible à 114°, dont les sels sont dissociés par l'eau.

Une dinitroparatoluidine fusible à 166-168° et non salifiable s'obtient, soit par le trinitrotoluène, soit par la dinitroacétotoluïde.

Dérivés alcooliques. — Le dérivé monométhylé bout à 206-207° et donne une acétométhylparatoluidine fusible à 83° et bouillant à 293°.

Le dérivé diméthylé bout à 208°.

L'éthylparatoluidine bout à 217° et a pour densité, à 15°,5, 0,9391; son chloroplatinate est cristallisé, soluble dans l'eau et l'alcool, moins dans l'éther. La diéthylparatoluidine a pour densité, à 15°,5, 0,9242, bout à 229°, et donne un chloroplatinate incristallisable et un iodhydrate très soluble dans l'eau. Par l'action de l'iode d'éthyle, on obtient un iodure de triéthylparacrésylammonium, qui fournit un hydrate très soluble dans l'eau et doué de propriétés

basiques énergiques, et un chloroplatinate cristallin peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante.

La dibenzylparatoluidine, obtenue par l'action du chlorure de benzyle sur la toluidine, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, et cristallisables en aiguilles fusibles à 55°; à l'air, elle devient jaunâtre; elle forme un chlorhydrate et un chloroplatinate solubles dans l'alcool et décomposés par l'eau.

La phénylparatoluidine se forme en chauffant le phénol avec la paratoluidine et le chlorure de calcium : elle fond à 88° et bout à 334° : l'acide nitrique colore en bleu verdâtre sa solution sulfurique.

La paratoluidine donne également, avec les aldéhydes, des produits de condensation.

Avec l'aldéhyde ordinaire à 100° on a un dérivé



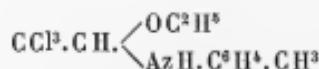
que l'on fait cristalliser dans l'alcool; il forme de petits mamelons jaunes, fusibles à 60°, dont les sels rouges sont solubles dans l'alcool; le chloroplatinate a pour formule :



La paratoluidine se dissout dans le chloral anhydre avec dégagement de chaleur; par le refroidissement, on obtient un composé fusible à 114°, qui a pour formule :



En présence d'alcool, il se forme en même temps un composé



beaucoup plus soluble, fusible à 76°, et insoluble dans l'eau qui le décompose lentement à 100°.

L'aldéhyde salicylique à 50° donne un dérivé



insoluble dans l'eau, et fusible à 100°.

Le dérivé correspondant de l'aldéhyde benzoïque fond dans l'eau bouillante. L'acroléine, le furfurol, l'oenanthol, donnent également des combinaisons.

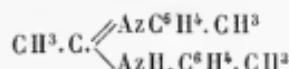
En chauffant un mélange de benzonitrile et de chlorhydrate de paratoluidine, on obtient un mélange de deux composés :



Le premier fond à 99°; son azotate est assez soluble dans l'eau; l'oxalate

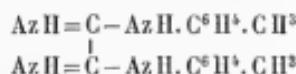
forme de petites aiguilles solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

On obtient un dérivé du même type



en faisant agir le protochlorure de phosphore sur un mélange d'acide acétique et de paratoluidine; ce composé fond à 117°.

Cyanoparatoluidine. — La paratoluidine dissoute dans l'alcool absorbe le cyanogène et se colore en rouge; au bout de quelques heures il se dépose une masse cristalline d'où l'acide chlorhydrique extrait un composé



encore moins soluble dans l'alcool et l'éther que la cyananiline.

Acétotoluïde. — Elle se forme en petite quantité dans la réduction de la nitrobenzine brute par le procédé Béchamp, et se trouve dans les dernières portions du produit distillé.

On l'obtient en traitant la paratoluidine par le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, ou même l'acide acétique cristallisable en une ébullition de quelques heures.

Elle forme de longues aiguilles incolores fusibles à 145-147°, solubles dans 1.130 p. d'eau à 22°, plus solubles dans l'eau bouillante, l'éther et surtout l'alcool : elle bout vers 306°.

On peut la séparer facilement de l'acétanilide en dissolvant le mélange dans l'acide sulfurique ou acétique concentré et versant cette solution dans une quantité suffisante d'eau; l'acétanilide reste dissoute et l'acétotoluïde se précipite seule.

Les acides étendus et les alcalis en solution aqueuse ne la décomposent que lentement; la potasse alcoolique agit bien plus vite.

Le permanganate de potasse la transforme à l'ébullition en acide acétamido-benzoïque.

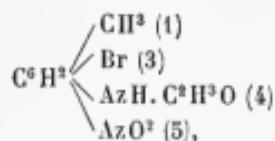
Le chlore, le brome, l'acide nitrique donnent des dérivés de substitution, la plupart méta par rapport au méthyle.

En faisant agir 1 molécule de brome sur la paratoluidine délayée dans l'eau, ou dissoute dans l'acide acétique cristallisable, on obtient la métabromopara-cétotoluïde fusible à 117°, 5.

Le dérivé chloré analogue fond à 99°.

Le dérivé nitré se prépare en ajoutant l'acétotoluïde par petites portions dans l'acide nitrique de densité 1,475 bien refroidi; on dilue avec de la neige ou de la glace pilée, et on fait cristalliser dans l'eau bouillante; ce composé forme des aiguilles jaune citron fusibles à 92° et peu solubles dans l'eau froide. La potasse alcoolique bouillante le transforme en métanitro-paratoluidine.

En nitrant le métabromoparacétotoluide décrit plus haut, on a un dérivé métanitré



fusible à 210°,5.

FABRICATION DES TOLUIDINES

La réduction des nitrotoluènes se fait exactement comme celle de la nitrobenzine.

D'après M. Nicholson, il est avantageux de décanter la plus grande partie des toluidines à l'aide de robinets disposés sur les côtés de la cornue, en ajoutant au produit de la réaction de la chaux et de l'eau; on entraîne ensuite le résidu par distillation.

Kendall a proposé (brevet 21131 du 25 janvier 1882) la réduction du nitrotoluène (ou de la nitrobenzine) par l'électrolyse.

Purification des toluidines. — En général, on n'a à séparer que les deux toluidines, l'industrie fournissant le toluène pur et celui-ci pouvant donner, suivant la méthode de nitration, des mélanges plus ou moins riches en l'un des isomères.

La paratoluidine s'extract facilement des mélanges qui en renferment jusqu'à 75 p. 100 par simple refroidissement et par recristallisation du produit solide qui s'est séparé.

Mais pour obtenir l'orthotoluidine liquide pure, il faut procéder à un traitement chimique, basé sur des différences de solubilité des sels ou sur le déplacement de l'orthotoluidine par la paratoluidine, en présence d'une quantité d'acide insuffisante pour saturer la totalité des bases :

1° On peut purifier les bases en faisant cristalliser successivement les sels en dissolutions sursaturées. Ainsi on introduit la toluidine liquide dans un ballon et on la sature par l'acide chlorhydrique aussi concentré que possible, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de fumées blanches; on lave le col du ballon avec un peu d'eau bouillante pour enlever toute trace de cristaux qui auraient pu s'y former, on bouché avec de l'ouate et on laisse refroidir. On introduit ensuite un cristal de chlorhydrate d'orthotoluidine. Au bout de quelques heures, on égoutte les cristaux qu'on essore; les eaux mères sont traitées par la soude (plutôt que de les concentrer) et on redissout l'alcaloïde obtenu dans l'acide en opérant comme il est dit, mais en ajoutant cette fois un cristal de chlorhydrate de paratoluidine.

2° On distille un mélange de 75 p. de toluidine, 25 p. d'acide sulfurique et 200 p. d'eau; les vapeurs passent dans des barboteurs contenant des solutions bouillantes de sulfate d'orthotoluidine, qui est déplacée par la base para : on recueille ainsi de l'orthotoluidine assez pure. Le produit qui reste dans l'appa-

reil distillatoire est décomposé par la soude; l'huile soumise au froid, puis pressée, laisse écouler un mélange de bases, et il reste la paratoluidine pure.

3° En faisant bouillir le mélange de bases avec l'acide acétique cristallisant, au bout de six heures la paratoluidine est transformée en acétoparatoluïde, dont elle est régénérée par la potasse alcoolique; en distillant au-dessous de 290°, on a l'orthotoluidine assez pure. On peut aussi profiter de ce que l'acétoparatoluïde est insoluble dans l'eau, tandis que l'acétanilide et l'acétoortho-toluïde sont un peu solubles. Meritz et Weith ont appliqué ce principe au dosage de la paratoluidine (*Berichte*, t. II, p. 433). Voyez aussi P. Schoop, *Chem. Zeit.* et *Mon. Quesneville*, 1886, p. 426.

4° On dose, par les procédés indiqués plus loin, la proportion de paratoluidine dans le mélange, et on ajoute la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique dilué pour former un sulfate neutre avec la paratoluidine. On distille la base ortho dans un courant de vapeur, puis on précipite la base par de sa solution par la soude. La séparation n'est pas complète par ce procédé: il faut les soumettre à un nouveau traitement pour les avoir assez purées pour l'industrie. La quantité d'eau à employer pour diluer l'acide sulfurique doit être environ de six fois le poids du sulfate de paratoluidine à dissoudre.

5° Dans 100 litres d'eau bouillante, on dissout 10% d'acide oxalique, et on ajoute 24% d'acide chlorhydrique commercial à 20° B; on y verse 40% de toluidine et on fait bouillir; on filtre rapidement pour recueillir les cristaux d'oxalate acide de paratoluidine qu'on presse, qu'on broie avec un peu d'eau froide et qu'on presse de nouveau; par la soude caustique où en extrait alors la paratoluidine pure. On ajoute encore 8% d'acide oxalique, puis on essaye sur des tâches successives si l'addition d'acide oxalique produit encore un précipité; celui-ci est un mélange d'oxalate des deux bases. Enfin, quand la liqueur ne précipite plus, on sépare par la soude l'orthotoluidine à peu près pure.

6° La paratoluidine est attaquée par l'acide nitreux après l'orthotoluidine, qui donne l'amidoazoorthotoluène; en dosant la proportion de celle-ci et ajoutant la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique et de nitrite, on peut séparer la paratoluidine à l'état liquide, ou à l'état de sulfate ou chlorhydrate soluble qu'on distille avec un alcali (brevet allemand, n° 37932, du 2 mars 1886, à Wülfing, d'Elberfeld).

7° D'après Léo Lewy (brevet allemand, n° 22130, du 26 juillet 1882), si l'on traite à chaud les solutions des chlorhydrates d'aniline, d'ortho et de paratoluidine par le phosphate neutre de soude Na^2HPO_4 , l'aniline et la paratoluidine donnent des phosphates neutres cristallisés peu solubles à froid, très solubles à chaud, tandis que l'orthotoluidine donne 20 p. 100 de phosphate acide qui est très soluble dans l'eau froide et 80 p. 100 de base liquide qu'on sépare par décantation. Le phosphate de soude se récupère facilement. Les arséniates se comportent de même. On peut traiter par ce moyen les huiles à safranine et l'aniline pour rouge pour en extraire l'orthotoluidine, ou séparer les deux toluidines de leur mélange.

8° D'après Wülfing, la paratoluidine se laisse moins facilement sulfoconjuguier que l'aniline et l'orthotoluidine; en chauffant le mélange de bases avec un excès d'acide sulfurique à 170-175°, puis distillant avec un lait de chaux,

on a la paratoluidine; les sulfodérivés peuvent servir à préparer des dérivés azoïques (brevet allemand 40424 du 13 janvier 1887).

9° D'après L. Schad, on dissout l'aniline dans l'acide azotique chaud de densité 1,2, on agite pendant le refroidissement et on sépare les cristaux qu'on presse. On les redissout dans l'eau bouillante de manière à avoir une solution de densité 1,10, on fait cristalliser, et les cristaux pressés sont redissous dans l'eau de manière à avoir une solution de densité 1,075; les nouveaux cristaux sont redissous pour avoir une densité de 1,05. Cette fois les cristaux sont décomposés par la soude, et l'huile distillée est redissoute dans l'acide chlorhydrique à 20 p. 100; les cristaux essorés, recristallisés deux fois dans l'eau, essorés et décomposés par la soude, donnent l'orthotoluidine pure.

Dosage des toluidines. — Les bases libres se laissent facilement titrer par l'acide normal en présence de rouge Congo, qui ne vire au bleu que lorsque la base est saturée. L'orangé de méthyle ne donne pas de bons résultats.

Par contre, on peut titrer la base dans les sels en présence de phthaléine du phénol ou d'acide rosolique par la potasse, la soude ou la baryte, le virage n'ayant lieu que lorsque toute la base est déplacée.

On reconnaît la présence de l'orthotoluidine dans l'aniline en l'agitant avec de l'eau et ajoutant à cette solution un peu de crésyléneparadiamine et du perchlorure de fer; on obtient une coloration verte intense en présence d'orthotoluidine.

On peut aussi dissoudre 4^{ec} d'huile d'aniline dans l'éther, ajouter son volume d'eau et 5^{ec} de chlorure de chaux; l'éther décanté est additionné d'acide sulfurique dilué qui se colore en violet rouge s'il y a de l'orthotoluidine.

D'après Nöltig et Reverdin, on peut analyser le mélange d'aniline et des deux toluidines comme il suit :

On prend le point d'ébullition du liquide à essayer, et des tableaux indiquent la proportion d'aniline suivant la pression atmosphérique.

On prépare ensuite un mélange de même richesse en aniline et toluidine, dont on fait bouillir 10^{ec} au réfrigérant ascendant avec 200^{ec} d'alcool et 23^{ec} d'acide pierique; on laisse refroidir, on filtre au bout de quatre à cinq heures pour recueillir le pierate d'orthotoluidine qu'on lave avec 50^{ec} d'alcool, qu'on séche et qu'on pèse. On opère de même avec l'aniline à essayer. La paratoluidine s'obtient par différence.

Procédé G.-A. Schoen (Bull. Soc. Ind. Mulhouse, 1888, p. 365.) — En l'absence d'aniline et de xylidine, on détermine par la densité la proportion approchée des deux toluidines et on dilue le mélange de telle sorte qu'il ne renferme pas plus de 8 p. 100 de para, avec la proportion convenable d'ortho : on dissout 1^{ec} d'huile avec 2^{ec} d'acide chlorhydrique dans 30^{ec} d'eau, et on ajoute 1^{ec} de bichromate de potasse saturé à froid. L'orthotoluidine donne une laque noire, la paratoluidine une coloration rouge : une goutte déposée sur du papier filtré donne une auréole plus ou moins rose qu'on compare avec celle fournie par des types de richesse connue.

Procédé Rosenstiehl. — Il faut avoir : 1^o de l'éther bien exempt d'alcool ; 2^o une dissolution de 5^{ec} de paratoluidine pure dans 1 litre d'éther; 3^o une solution de 5^{ec},892 d'acide oxalique dans 1 litre d'éther; 10^{ec} de cette solution

correspondent à 10^{cc} de celle de paratoluidine, soit 0^{cc},005 par centimètre cube.

On dissout 0^{cc},2 de base dans 80^{cc} d'éther dans un matras, et à l'aide d'une burette de Gay-Lussac bouchée par un tampon de coton, on verse la solution d'acide oxalique; il se fait un précipité d'oxalate de paratoluidine amorphe et ressemblant à du sulfate de baryte, tant que la proportion de base en solution dépasse 0^{cc},03; puis le précipité devient chatoyant et, au-dessous de 0^{cc},01, il devient cristallin. Il est prudent, à ce moment, de dééanter l'éther dans un autre ballon et d'ajouter l'acide avec précaution jusqu'au moment où il ne donne plus de précipité.

D'après Lorentz, il serait plus facile d'appréier le moment où le liquide devient acide au papier de tournesol, et qui correspond à la formation d'oxalate acide d'orthotoluidine, ou bien on peut ajouter un excès d'acide oxalique, filtrer, évaporer l'éther, reprendre par l'eau et titrer à la soude en présence de tournesol.

Densité. — La différence de densité entre les bases est assez considérable, comme le montre le tableau suivant :

	Densité.	Tempér.	Densité.	Tempér.	Coeff. dilat.
Aniline	1,0377	+ 1°	1,0214	21°,4	0,000799
Orthotoluidine	1,0143	+ 0°,8	0,9978	21°,8	0,000795
Paratoluidine	1,0053	0°	0,9690	41°	0,000887

Le coefficient de dilatation de la paratoluidine est incertain, entre 0 et 40°; d'après ces chiffres, il serait de 0,000887, mais entre 0 et 20° il est sans doute plus faible. Il vaut donc mieux opérer à 0 ou 1°, ce qui est facile à l'aide de la balance Mohr-Westphale et en entourant de glace l'éprouvette qui renferme les bases.

Dans le cas d'un mélange d'aniline et d'orthotoluidine (échappées de fuchsine), on a :

x Densité de l'huile à 1°.

y Nombre de centimètres cubes d'orthotoluidine p. 100.

$$y = 100 \left(\frac{1,0377 - x}{0,0234} \right),$$

l'aniline étant 100 — *y*.

Avec un mélange des deux toluidines, soit *y* les centimètres cubes d'orthotoluidine, *x* les grammes de paratoluidine, *a* la densité à 1° de l'huile :

$$x = \left(\frac{1,0143 - a}{0,0098} \right) 100.$$

Pour l'aniline et la paratoluidine, *y* étant les centimètres cubes d'aniline, on a :

$$x = \left(\frac{1,0377 - a}{0,0332} \right) 100.$$

M. Lunge a donné les tableaux suivants pour l'emploi desquels on peut servir d'un densimètre à échelle fine donnant le dix-millième (0,0001) :

Mélanges riches en orthotoluidine avec peu de para.

Densité à 15° rapportée à l'eau à 15°.

Densité.	Orthotol. p. 100.	Densité.	Orthotol. p. 100.	Densité.	Orthotol. p. 100.
1,0037	100	1,0019	85	1,0001	70
1,0036	99	1,0018	84 $\frac{1}{2}$	1,0000	69
1,0035	98	1,0017	83 $\frac{1}{2}$	0,9999	68 $\frac{1}{2}$
1,0034	97	1,0016	82 $\frac{1}{2}$	0,9998	68
1,0033	96	1,0015	82	0,9997	67
1,0032	95	1,0014	81	0,9996	66 $\frac{1}{2}$
1,0031	94	1,0013	80	0,9995	65 $\frac{1}{2}$
1,0030	93 $\frac{1}{2}$	1,0012	79 $\frac{1}{2}$	0,9982	56
1,0029	92 $\frac{1}{2}$	1,0011	78 $\frac{1}{2}$	0,9981	55
1,0028	91 $\frac{1}{2}$	1,0010	77 $\frac{1}{2}$	0,9980	54 $\frac{1}{2}$
1,0027	91	1,0009	77	0,9979	54
1,0026	90	1,0008	76	0,9978	53
1,0025	89 $\frac{1}{2}$	1,0007	75	0,9977	52 $\frac{1}{2}$
1,0024	88 $\frac{1}{2}$	1,0006	74	0,9976	51 $\frac{1}{2}$
1,0023	88	1,0005	73	0,9975	51
1,0022	87	1,0004	72 $\frac{1}{2}$	0,9974	50
1,0021	86 $\frac{1}{2}$	1,0003	72		
1,0020	86	1,0002	71		

Mélanges d'ortho et de paratoluidine.

Densité à 20°, par rapport à l'eau à 15°.

Densité.	Orthotol. p. 100.	Densité.	Orthotol. p. 100.	Densité.	Orthotol. p. 100
0,9939	50	0,9934	46 $\frac{1}{2}$	0,9929	43
0,9938	49 $\frac{1}{2}$	0,9933	46	0,9928	42
0,9937	48 $\frac{1}{2}$	0,9932	45	0,9927	41
0,9936	48	0,9931	44 $\frac{1}{2}$	0,9926	40
0,9935	47 $\frac{1}{2}$	0,9930	44		

Entre 10 et 20°, si la température n'est pas exactement de 15°, on fera par degré une correction de 0.0008 si la densité est au-dessus de 1.0000, de 0.0007 au-dessous, additive si la température est au-dessous de 15°.

DICRÉSYLAMINES

Ces composés se préparent en chauffant à 280° les chlorhydrates des toluidines avec les bases ; pour les purifier on utilise la propriété qu'elles possèdent de donner des chlorhydrates instables ; on les dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, et en ajoutant un excès d'eau elles se séparent.

La diorthocrésylamine est liquide, même dans le mélange d'acide carbonique et d'éther ; elle bout à 304-308°.

La diparacrésylamine fond à 78-79° et bout à 355-360°. Son dérivé acétyle fond à 85° ; son dérivé benzoylé à 125° ; chauffée avec du sesquichlorure de carbone, elle donne un produit marron.

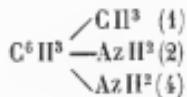
L'orthoparadicrésylamine fond à 109°, son composé acétyle à 126°.

La dimétacrésylamine bout à 319-320° ; son dérivé nitrosé fond à 103°.

La phénylparacrésylamine a été retirée des produits de distillation sèche du bleu de rosaniline; on l'obtient aussi par l'action de l'aniline sur le chlorhydrate de paratoluidine ou du phénol sur la paratoluidine à 300° en présence du chlorure de zinc. Elle fond à 87° et bout à 334°; elle cristallise de l'alcool en lamelles blanches, moins solubles que la diphenylamine. Avec l'acide nitrique, elle donne une coloration bleue; le chlorure mercurique ou le sesquichlorure de carbone la transforme à haute température en une masse noire d'où l'alcool extrait un bleu violacé, ou, si l'on chauffe plus longtemps, un rouge violet. Le chlorure de benzoyle donne un dérivé benzoylé qui se laisse nitrer facilement; ce dérivé dinitré cristallise en aiguilles jaune rougeâtre, et avec les alcalis donne la dinitrophénylparacrésylamine.

CRÉSYLÈNE-DIAMINE

L' α crésylènediamine



se trouve dans les queues d'aniline et s'obtient par réduction du dinitrotoluène correspondant, fusible à 70°, 5. Elle fond à 99°, bout à 283-285°, est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout mieux dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Son sulfate $\text{C}^7\text{H}^6(\text{Az H}^2)^2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise en longs prismes qui se colorent bientôt en rouge; l'eau en dissout 5,6 p. 100; l'alcool le précipite.

Le chlorhydrate, le bromhydrate, le chloroplatinate sont très solubles.

Le dérivé monoacétyle fond à 158-159°; le diacétyle à 224°; ce dernier, traité successivement par l'acide nitrique et par un alcali, donne un dérivé mononitré fusible à 154° et soluble dans l'eau.

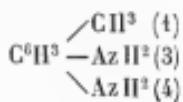
Par l'acide nitreux on a un homologue de la chrysoidine.

L'acide sulfurique fumant donne un dérivé sulfoconjugué peu soluble dans l'eau et l'alcool, donnant un sel de soude $\text{C}^7\text{H}^3(\text{Az H}^2)^2\text{SO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ en tables très solubles, un sel de potasse $\text{C}^7\text{H}^3(\text{Az H}^2)^2\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ en prismes très solubles dans l'eau et l'alcool; enfin des sels de chaux et de baryte, qui cristallisent en tables renfermant $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ et solubles dans l'eau.

Oxydée par le chlorate de potasse ou les sels de cuivre ou de vanadium, elle donne des nuances brun cachou ou mode sur coton.

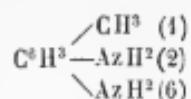
Les aldéhydes donnent des produits de condensation comme avec la métaphénylènediamine.

L'orthocrésylène ou β crésylènediamine



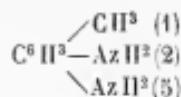
s'obtient en réduisant la métanitroparatoluidine; elle cristallise en lamelles nacrées fusibles à 88°, 5, bouillant à 265°; elle est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud; son sulfate $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{Az}^2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ forme des lamelles nacrées, dont 100 p. d'eau dissolvent 9,3 p. à 20°.

L'acide nitreux donne un azimidorthotoluène $C^7H^7Az^3$, soluble dans l'eau chaude, fusible à 83° , bouillant à 323° presque sans décomposition. Les deux AzH^2 étant en ortho, elle donne facilement des produits de condensation avec les aldéhydes.



fond à $103^\circ,5$.

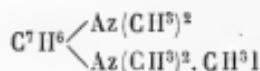
La paracrésylénediamine ou γ de Beilstein et Kühlberg



dérive par réduction de la métanitroorthotoluidine ou de l'amidoazorthotoluène par l'étain et l'acide chlorhydrique (Nietzki) : elle fond à 64° et s'altère rapidement à l'air en se colorant en bleu ; elle bout à 270° , se dissout facilement dans l'eau et l'alcool ; ses solutions se colorent rapidement en rouge à l'air ; les sels sont bien cristallisés ; le chlorhydrate cristallise en lamelles verdâtres par le refroidissement de sa solution avec excès d'acide chlorhydrique, le chlorostannate forme des tables jaune-pâle ; le sulfate est anhydre et peu soluble dans l'eau froide (120 p. à $11^\circ,5$). Avec les agents oxydants les sels donnent une belle coloration verte passant rapidement au rouge sale.

La diméthylcrésylénediamine, obtenue par réduction du dérivé nitrosé de la diméthylorthotoluidine, fond à 28° et bout à 270° ; ses sels sont solubles dans l'eau ; le dérivé acétyle fond à 158° .

On a aussi préparé la tétraméthyltoluylénediamine, qui forme un iodométhylate



fusible à 160° . Cette base donne, avec le perchlorure de fer, une belle coloration bleue.

ACIDE CRÉSYLAMINESULFUREUX

Acide orthotoluidineméta-sulfureux. — En chauffant à $160-180^\circ$ l'orthotoluidine avec 2 p. d'acide sulfurique fumant, il se forme deux acides sulfoconjugués ; on dilue et on sature par le carbonate de baryte ; on filtre, on ajoute un excès de baryte et on distille pour enlever un peu de toluidine non attaquée. On précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique et on évapore la liqueur ; l'acide méta cristallise ; un isomère reste dans les eaux mères.

On peut aussi préparer l'éthylsulfate d'orthotoluidine par double décomposition et le chauffer à 200° ; on a surtout l'acide méta.

Les cristaux sont des prismes ou tables clinorhombiques renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation qui se dégage à 120° . Ils sont solubles dans 15 p. 1/2 d'eau à $17^\circ,5$ et dans 48 p. d'alcool à 70° ; très solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool absolu, la benzine, l'éther, le chloroforme. Le perchlo-

rure de fer donne, avec sa solution, une coloration jaune rouge intense, surtout à chaud. Ses sels, sauf celui d'argent, sont très solubles.

Sel de baryte ($C^7H^8AzSO^3$) $_2Ba$, 7 H^2O . — Anhydre à 120°, peu soluble dans l'alcool faible, prismes à 6 pans.

Sel de soude $C^7H^8AzSO^3Na + H^2O$.

Son isomère, de constitution incoune, donne des sels très solubles dans l'eau et l'alcool et cristallisant difficilement.

Acide orthotoluidineparasulfureux. — Il s'obtient par réduction de l'acide nitroerésylsulfureux correspondant et cristallise en prismes solubles dans 100 p. d'eau à 15°, insolubles dans l'alcool; sa solution donne, avec le perchlorure de fer, une coloration violet foncé. Les sels sont solubles dans l'eau et réduisent à chaud le nitrate d'argent.

Sel de baryte ($C^7H^8AzSO^3$) $_2Ba$, 2 1/2 H^2O , peu soluble dans l'eau froide; sel de soude $C^7H^8AzSO^3Na + 4H^2O$, très soluble dans l'eau.

Acide métatoluidineorthosulfureux. — Il se forme en traitant la métatoluidine par l'acide sulfurique fumant; il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et cristallise en tables anhydres. Son sel de baryte ($C^7H^8AzSO^3$) $_2Ba + 9H^2O$ cristallise en longs prismes.

On connaît aussi un acide métatoluidineparasulfureux à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool, et dont les sels de baryte et de plomb seraient amorphes.

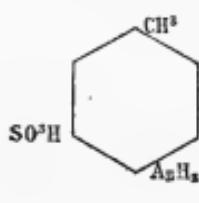
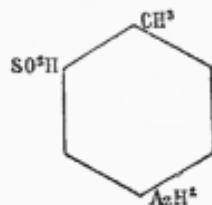
Acide paratoluidineorthosulfureux. — On l'obtient en réduisant le dérivé nitré correspondant, ou en faisant agir l'acide sulfurique fumant sur la paratoluidine jusqu'à ce que l'acide sulfureux se dégage en quantité notable. On reprend par l'eau bouillante en présence d'un peu de noir animal; par le refroidissement on obtient de fines aiguilles d'acide métasulfureux et des tables rhombiques d'acide ortho, qu'on sépare par l'évaporation ou au erible; on les purifie par cristallisation dans l'eau et dans l'alcool, ou par les sels de plomb, le métasulfite étant le moins soluble.

L'acide forme de grandes tables incolores, peu solubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool, et renfermant une molécule d'eau qui se dégage à 190°. Le perchlorure de fer donne une coloration rouge. Les sels sont très solubles dans l'eau et s'altèrent légèrement par évaporation de leurs solutions en se colorant en rouge; ils réduisent à chaud le nitrate d'argent ammoniacal.

Sel de baryte ($C^7H^8AzSO^3$) $_2Ba + H^2O$. — Lamelles brillantes très solubles dans l'eau.

Sel de potasse $C^7H^8AzSO^3K$. — Lames ou prismes à 6 pans, très solubles.

Acide paratoluidinemétasulfureux. — Il cristallise en aiguilles jaunâtres contenant une demi-molécule d'eau, qui s'effleurissent dans l'air sec et sont anhydres à 130°; il se dissout dans 10 p. d'eau froide; il est peu soluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther. Le chlorure ferrique colore sa solution en rouge, surtout à chaud. L'eau à 130°, ou la potasse bouillante le transforment en acide sulfurique et paratoluidine.



Le sel d'argent forme des lamelles brillantes incolores et anhydres.

Le sel de baryte ($C^7H^6AzSO^3$) $_2Ba + 3aq.$, cristallise en lamelles hexagonales, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le sel de plomb ($C^7H^6AzSO^3$) $_2Pb + 2aq.$, forme de longues aiguilles beaucoup moins solubles dans l'eau que son isomère ortho.

Le sel de potasse $C^7H^6AzSO^3K + 1/2aq.$, est très soluble dans l'eau et l'alcool bouillants.

Acide métatoluidinedisulfureux. — Il se trouve dans les eaux mères de l'acide préparé avec la métatoluidine et l'acide sulfurique fumant; son sel de baryte acide ($C^7H^7Az(SO^3)_2H_2SO^3$) $_2Ba + 12 1/2aq.$, et son sel de plomb $C^7H^7Az(SO^3)_2Pb + 2aq.$, sont solubles dans l'eau.

Acide paratoluidinedisulfureux. — Il se forme par l'action à 200° de l'acide sulfurique fumant sur la paratoluidine ou ses dérivés précédents et reste dans les eaux mères, d'où l'on a extrait les acides monosulfureux; il cristallise en mamelons renfermant 1 molécule d'eau. Il est aussi très soluble dans l'alcool.

Le sel de baryte $C^7H^7Az(SO^3)_2Ba + 3aq.$ se dissout bien dans l'eau chaude et est peu soluble dans l'alcool; le sel de plomb est aussi très soluble.

Dans des conditions analogues on obtient un acide orthotoluidinedisulfureux.

Acide métacrésylénédiaminesulfureux. — On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la métacrésylénédiamine. Il est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique cristallisables.

Le sel de soude, $C^7H^8Az^2SO^3Na + 4aq.$, grandes tables, et le sel de potasse, $C^7H^9Az^2SO^3K + aq.$, longs prismes soyeux, sont très solubles dans l'eau.

Les sels de chaux et de baryte cristallisent avec 6 1/2 molécules d'eau.

CRÉSYLOLS

Les trois crésyols sont connus. Les dérivés ortho et para se trouvent dans le goudron de houille. Le para se trouve en grande quantité dans le goudron de hêtre. On les prépare très facilement à l'état de pureté par les dérivés diazoïques des toluidines.

L'*orthocrésylool* cristallise en grands prismes fusibles à 31-32° et bouillant à 185-186°.

Par l'acide sulfurique, on obtient un acide sulfoconjugué, dont le sel basique de baryte



cristallise en petits mamelons. Le sel neutre de baryte est très soluble dans l'eau et l'alcool bouillant, ainsi que le sel de potasse, amorphe.

Le *métacrésylool* s'obtient facilement en chauffant le thymol avec l'anhydride phosphorique (de même que l'*orthocrésylool* en partant du carvacrol); il est liquide et bout à 201°.

Le *paracrésylool* cristallise en prismes incolores fusibles à 36°, et bout à 201°, 5.

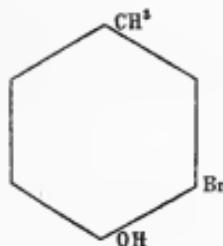
Il se dissout dans l'ammoniaque, à peine dans le carbonate d'ammoniaque, et dans l'eau.

Son dérivé méthylé



est liquide, bout à 170° et donne par l'acide chromique de l'acide anisique.

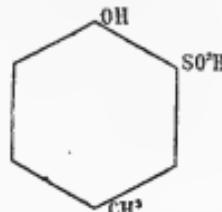
Avec le brome, il donne un dérivé bromé



fusible à 48° et bouillant à 220°.

Un léger excès de brome donne un tétrabromocrésylo fusible vers 110° et qui se décompose à la longue ou par un grand excès d'eau bromée.

Avec l'acide sulfurique, on obtient un dérivé monosulfoconjugué en méta (par rapport au méthyle), dont le sel neutre de baryte est anhydre et peu soluble dans l'alcool, même bouillant; le sel de potasse



forme des prismes hexagonaux aplatis, très solubles dans l'eau bouillante; le sel de plomb est soluble.

Par l'acide nitrique on a un dérivé nitré, puis du binitrocrésylo fusible à 84°. Avec l'acide sulfurique fumant, on a un acide disulfureux.

Parmi les dérivés nitrés des crésylols, les plus importants sont les dérivés dinitrés.

Sous le nom de *substitut de safran*, on vend une poudre rouge, soluble dans l'eau avec une coloration jaune, précipitée en blanc par les acides, et constituée par le sel de potasse ou d'ammoniaque du produit de la nitration directe du crésylo, son emploi en teinture est nul; il sert surtout à colorer le beurre, les liqueurs et les pâtes alimentaires; c'est un mélange de deux isomères.

Le premier cristallise de l'alcool dilué en longues aiguilles jaunes fusibles à 83-84°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; ses sels sont anhydres.

Le sel ammoniacal forme des aiguilles rouges peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau, et se décomposant lentement vers 200°; chauffé sur une lame de platine, il brûle sans détoner.

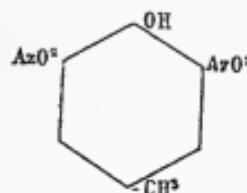
Le sel de potasse lui ressemble, mais il détonne violemment sur la lame de platine.

Le sel de baryte forme des petites aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool.

Le sel de plomb ressemble au sel de baryte.

Le sel d'argent cristallise de l'eau bouillante en belles aiguilles rouge cramoisi; avec les iodures d'éthyle ou de méthyle, il donne les éthers éthylé fusible à 73° ou méthylé fondant à 122°. Chauffé avec de l'ammoniaque alcoolique, il donne la dinitroparatoluidine fusible à 160°, que l'acide chromique transforme en acide chrysanthénique fusible à 258°.

Sa formule de constitution est :

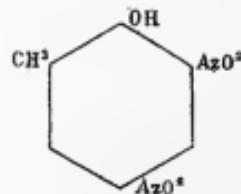


On l'obtient à l'état de pureté en nitrant l'acide paraacrésylosulfureux, ou en traitant par l'acide nitrique le dérivé diazoïque de l'acide paratoluidinemétasulfureux.

Il teint les soies en jaune.

L'autre isomère, fusible à 86°, dérive de l'orthoacrésylo; on l'obtient en versant dans l'acide nitrique, maintenu à une douce chaleur, la dissolution sulfurique de l'orthoacrésylo chauffée, puis diluée d'eau; son sel de potasse est plus soluble et paraît renfermer 4 molécules d'eau; il est plus jaune et reste dans les eaux mères du précédent; en traitant ensuite ces eaux mères à chaud par du chlorure de baryum, il se sépare encore du sol para et, par le refroidissement, on obtient un mélange de sels ortho et para qu'on traite par un acide pour en refaire le sel de potasse, qui est soumis à une nouvelle cristallisation; il est possible de séparer ainsi les deux isomères.

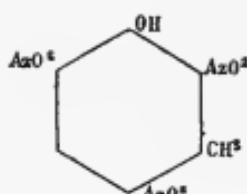
Il a pour constitution :



Il teint la soie en rouge.

Son éther éthylique fond à 46°; il est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et après évaporation de ses solutions éthérées subit facilement la surfusion.

Les acrésylos ortho et para ne donnent que des dérivés binitrés; chose assez singulière, le méta ne donne facilement, en dehors des dérivés mononitrés, qu'un dérivé trinitré:



qui fond à 106°, qui se combine comme l'acide picrique aux hydrocarbures, et dont la combinaison naphtalique



fond à 127°.

L'amidotinitrocrésylol fond à 151°; son sel de magnésium, caractéristique, s'obtient par double décomposition en aiguilles.

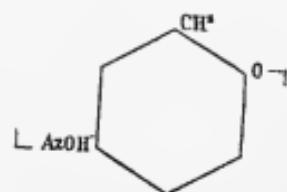
M. Nöltning a obtenu en diazotant la métanitroorthotoluidine 1-2-5 fusible à 107°, dissoute dans l'acide nitrique, et versant le liquide dans l'acide nitrique de densité 1,33, bouillant, un trinitrocrésylol fusible à 102° et dont la combinaison naphtalique fond à 106°.

On a fabriqué dans le temps, sous le nom de jaune Victoria, ou d'orange d'aniline, un binitrocrésylol particulier obtenu en traitant par l'acide nitreux et nitrique la toluidine brute. Le dinitrocrésylol ainsi obtenu fond à 109-110°, est facilement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; son sel de potasse est jaune serin, paraît renfermer une demi-molécule d'eau et 100 p. d'eau à 10° en dissolvant 3,4 p.; son sel d'argent est jaune orangé et peu soluble dans l'eau, surtout froide. Par le cyanure de potassium, on obtient une couleur pourpre foncé : cette solution cristallise difficilement et donne par les acides une masse gélatineuse. L'étain et l'acide chlorhydrique le réduisent en un chlorostannate bien cristallisé. Ce produit ne se trouve plus dans le commerce.

L'acide nitrocrésylsulfureux est jaune pâle et teint en jaune; on ne l'emploie pas.

NITROSOCRÉSYLOL

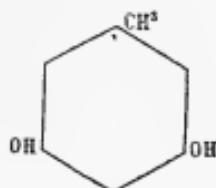
L'orthocrésylol donne facilement un dérivé nitrosé :



fusible à 134-135° en se décomposant, peu soluble dans l'eau froide et la benzine, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Son sel de soude $\text{C}^8\text{H}^6\text{AzO}^2\text{Na}$ ou $\text{CH}^3\text{C}^8\text{H}^3-\text{O}-\text{AzONa} + 3\text{aq.}$ se dissout dans l'eau en rouge brun et détonne par la chaleur; il précipite l'acétate de plomb en jaune, le chlorure ferrique en brun. Par oxydation, il donne le dérivé nitré correspondant fusible à 94-95° et par l'acide nitrique le dinitrocrésylol fondant à 85-86°.

ORCINE

C'est le seul dioxytoluène qui ait pris une certaine importance industrielle. Elle a pour constitution.



Elle se forme par la décomposition de l'acide érythrique ou érythrine :



principe constituant des lichens.

Pour l'extraire facilement de ceux-ci, on fait macérer les lichens pendant 1 heure avec de l'eau, on les saupoudre alors de chaux et, après un quart d'heure, on soutire le liquide qu'on filtre sur une toile ; on saupoudre encore de chaux, on arrose d'eau et on soutire encore ce liquide. En ajoutant de l'acide chlorhydrique à cet extrait, on en précipite une gelée formée d'érythrine, qui est l'éther orseillique de l'érythrone. Cette gelée est lavée, desséchée et chauffée en autoclave avec un lait de chaux (environ 20 à 25 de chaux p. 100 de gelée comptée sèche), pendant 2 heures à 150°. Le liquide au sortir de l'autoclave est filtré bouillant ; par le refroidissement, l'orcine cristallise presque entièrement ; en évaporant à sec et lavant à l'éther ou à la benzine les cristaux d'érythrone, on récupère ce qui était resté dissous.

L'orcine ainsi obtenue est soumise à une cristallisation dans l'eau, puis distillée dans le vide.

On a préparé également l'orcine par synthèse, en fondant avec la potasse les acides chloro ou bromocrésylsulfureux (Vogt et Henniger) et toluène disulfureux (Neville et Winther), ou bien en partant de la dimétanitroparatoluidine (Winther, brevet allemand 20713 du 25 octobre 1886) qu'on transforme par l'acide nitreux et l'alcool en binitrotoluène fusible à 92°; ce dernier est soumis aux actions successives des réducteurs et de l'acide azoteux pour transformer l'un après l'autre ces groupes AzO_2 en OH .

L'orcine anhydre fond à 100° et bout vers 283°. Elle attire l'humidité de l'air ; elle donne alors l'orcine hydratée à 1 molécule d'eau, état sous lequel elle se dépose également de ses solutions aqueuses ; elle fond alors à 59° et peut cristalliser dans l'eau et l'alcool. De l'éther et de la benzine, il ne se dépose que de l'orcine anhydre.

La solution aqueuse d'orcine est neutre ; elle rougit peu à peu à l'air, surtout en présence des alcalis. Elle dissout des quantités notables de chaux et de ba-

ryte. Elle n'est pas précipitée par le chlorure mercurique, l'acétate neutre de plomb, la gélatine, le tannin, le sulfate de cuivre, mais bien par le sous-acétate de plomb. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal, avec production d'une couleur rouge; elle réduit aussi le chlorure d'or, lentement à froid, plus vite à chaud.

L'orcine se dissout dans l'acide azotique et donne un dérivé trinitré fusible à 162°, peu soluble dans l'eau froide, dont les sels de potasse et d'ammoniaque forment des aiguilles orange foncé, solubles dans l'eau bouillante; le sel de cuivre cristallise difficilement en aiguilles rouge brun; l'éther éthylique fond à 61°,5 et l'éther méthylique à 69°,5; l'amalgame de sodium la réduit en *triamicorcine*, qui, en solution alcaline, absorbe l'oxygène en devenant bleue et donne l'*amidodimicorcine*, dont le sulfate forme des paillottes peu solubles d'un pourpre foncé et le picrate des lamelles vertes à reflets irisés très peu solubles. Si l'on expose sous une cloche l'orcine aux vapeurs de l'acide nitrique assez concentré, elle se colore en rouge et se transforme en une matière à peine soluble dans l'eau froide et se déposant en prismes de sa solution bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther, dans l'acide sulfurique avec une coloration violette, dans les alcalis en violet.

Les oxydants détruisent l'orcine en formant des produits bruns.

Avec le chlorure de chaux, l'orcine donne une coloration rouge pourpre qui passe aussitôt au jaune. On a basé sur ce fait un procédé de dosage de l'orcine, en ajoutant peu à peu de l'hypochlorite de soude à une solution très diluée d'orcine, jusqu'à ce que la goutte en tombant ne donne plus la coloration rouge passagère; cette solution d'hypochlorite est titrée au préalable avec de l'orcine pure.

Un autre procédé consiste à doser l'orcine à l'état de tribromorcine, soit en faisant agir sur l'orcine un excès d'eau de brome titrée, soit en opérant, comme pour le phénol, avec le bromate; on titre l'excès de brome au moyen de l'iодure de potassium et de l'hyposulfite de soude. En faisant agir l'eau de brome sur une solution aqueuse d'orcine tant qu'il ne se forme pas de précipité, on obtient la monobromorcine fusible à 135°, peu soluble dans l'eau froide; mais un excès de brome donne la tribromorcine insoluble dans l'eau, fusible à 103°, et soluble en brun violet dans la potasse; un grand excès de brome donne une pentabromorcine ou plutôt dibromure de tribromorcine fusible à 126°.

Le chlore donne de même avec l'orcine un dérivé trichloré fusible vers 159° et son dichlorure fondant à 120°,5.

Chaussée à 60° avec l'acide sulfurique concentré, l'orcine donne un acide disulfoconjugué.

La soude en fusion attaque l'orcine en dégageant de l'hydrogène; on obtient de la pyrocatechine, de la résorcine, de la phloroglucine, et un corps fondant à 260°, qui a la composition d'un tétr oxydiphénylméthane.

La soude et le chloroforme donnent naissance à une coloration rouge, qui passe au jaune brun avec fluorescence verte; il se forme de l'homofluorescéine; ce produit se prépare facilement en dissolvant 10 p. d'orcine dans 20 p. de solution saturée de sel marin et 80 p. de soude à 10 p. 100, puis ajoutant 10 à 12 p. de chloroforme; après quelques minutes d'ébullition au réfrigérant ascendant, il se

précipite le sel de soude de l'homofluorescéine :



soluble dans l'eau, surtout bouillante et cristallisant en aiguilles rouges.

Ce produit et ses dérivés, sauf ceux nitrés, n'offrent pas de propriétés tinctoriales.

On a préparé ses dérivés bromés, iodés et nitrés, celui-ci en chauffant doucement le sel de soude avec 8 à 10 p. d'acide azotique de densité 1,40 : il est amer, détonne à 180°, est insoluble dans la benzine, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, et teint la laine et la soie en orange.

Il se forme en même temps que l'homofluorescéine, les aldéhydes correspondant à l'orcine, savoir l'orcylaldéhyde.



et deux orcène-dialdéhydes isomériques :



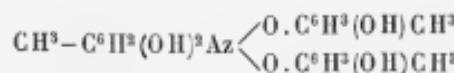
Avec l'acide formique et le chlorure de zinc, on obtient l'orcineaurine analogue à l'aurine.

L'orcine traitée par l'acide sulfurique nitreux (pour 200 g. d'orcine dans 2 l. d'eau, 100 g. d'acide sulfurique à 45 p. 100 d'acide azoteux) donne, au bout de 24 heures, un précipité de dinitrosoorcine qu'on lave à l'eau; on le met ensuite en suspension dans l'alcool et on ajoute un léger excès d'ammoniaque alcoolique; après quelques minutes, on décante le liquide coloré, on exprime la masse cristalline verte et on la traite par l'acide sulfurique dilué; le produit est purifié par dissolution dans la soude faible et précipitation par l'acide sulfurique. La dinitrosoorcine ainsi obtenue est presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine; ses sels alcalins sont verts, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; les autres sels sont des précipités bruns.

Si, au contraire, on dissout 1 p. d'orcine dans 4 p. d'acide sulfurique et qu'on ajoute (réaction de Liebermann) 4 p. d'acide sulfurique contenant 5 p. 100 de nitrite de potasse, le liquide devient rouge pourpre et l'eau en précipite une matière orangée qu'on purifie par redissolution dans l'alcool; on peut séparer ce produit en deux, l'un moins soluble, moins riche en azote et soluble dans les alcalis avec fluorescence bleue, l'autre qui est analogue à la diazorésorcine.



soit



soluble dans les alcalis en pourpre avec fluorescence rouge-cinabre.

En traitant l'orcine en solution éthérée par l'acide nitrique chargé d'acide nitreux, Weselski a obtenu deux nitroorcines solubles, et un dépôt cristallisé rouge brun, soluble dans l'acide acétique, à peine soluble dans l'alcool et l'éther,

qui se dissout dans les alcalis en pourpre avec fluorescence rouge cinabre et répond à la formule



Méthylorcines. — La potasse et l'iodure de méthyle en solution méthylique transforment l'orcine en deux produits que l'on sépare en les faisant passer dans l'éther et agitant celui-ci avec de la potasse faible; celle-ci dissout le monométhylorcine liquide, bouillant à 273° et qui, en solution alcoolique, traitée par l'eau de brome, fournit le dérivé dibromé fondant à 146°; et dans l'éther reste la diméthylorcine bouillant à 244° et dont le dérivé dibromé obtenu dans les mêmes conditions fond à 160°.

ORCÉINE

Si l'on dispose sous une cloche une capsule renfermant de l'orcine en poudre à côté d'une capsule pleine d'ammoniaque, l'orcine se colore en rouge en donnant de l'orcéine, puis à la longue en brun en donnant des produits mal étudiés. On obtient l'orcéine en dissolvant le produit dans l'eau et précipitant par l'acide acétique (!).

L'orcéine est peu soluble dans l'eau qu'elle colore en rouge vineux; les sels la précipitent; elle est très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, en rouge écarlate. L'éther en dissout une petite quantité en se colorant en jaune. Elle est insoluble dans la benzine et le chloroforme. La potasse et l'ammoniaque la dissolvent aisément en donnant une coloration violet pourpre.

L'acide sulfurique concentré dissout l'orcéine avec coloration violet foncé, qui passe au rouge par l'eau.

La poudre de zinc donne avec l'orcéine en solution ammoniacale un leuco-dérivé qui se régénère à l'air.

Les solutions alcalines d'orcéine donnent avec les sels métalliques des laques, généralement violettes ou pourpres.

La formule de l'orcéine est inconnue; elle paraît voisine de $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{AzO}^5$, mais l'orcéine elle-même paraît être un mélange de divers produits.

Ainsi d'après Zulkowsky et Peters, elle serait insoluble dans l'éther: elle serait accompagnée d'une matière jaune qui serait soluble dans l'éther, l'eau chaude, l'alcool, et se colorerait en violet par les alcalis ou par l'acide sulfurique concentré; et en même temps un produit insoluble analogue au tournesol, soluble en bleu foncé dans les alcalis et virant au rouge par les acides. En mélangeant

(1) M. de Luynes chauffe à 60-80° pendant quatre à cinq jours, en agitant fréquemment, un mélange de 1 p. d'orcine, 1 p. ammoniaque aqueuse, 5 p. eau et 25 p. carbonate de soude cristallisé, dans un vase incomplètement fermé; on précipite alors par l'acide chlorhydrique. L'orcéine ainsi obtenue a un reflet mordoré; elle se dissout à peine dans l'eau avec une couleur rouge vineux, qui passe au rouge pelure d'oignon par les acides, au bleu violacé par les alcalis; c'est le tournesol d'orcine, et il est plus voisin du tournesol que de l'orseille par ses caractères. Ce produit est très soluble dans l'alcool (en rouge) et dans l'éther (en jaune), insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone; l'acide sulfurique le dissout en violet bleu, passant au rouge par addition d'eau.

100^{er} d'orcine, 200^{er} d'ammoniaque à 22 p. 100 et 1,200^{er} d'eau oxygénée à 3 p. 100, la réaction est complète en quelques jours : on chauffe ensuite au bain-marie pour chasser l'ammoniaque et on sursature d'acide chlorhydrique ; le précipité séché est épuisé par l'éther qui dissout le jaune, puis par l'alcool qui dissout l'orcine, et le produit insoluble reste.

ORSEILLE

L'orseille est une matière colorante connue depuis bien des siècles ; et les publications alchimiques dues à M. Berthelot montrent que les anciens la connaissaient et l'employaient pour la teinture en pourpre.

Ce secret, conservé en Orient, fut retrouvé par un Florentin, en 1300 ; pendant plus d'un siècle l'Italie eut le monopole de cette fabrication, et tirait ses lichens des îles de la Méditerranée.

Les lichens employés aujourd'hui (1) sont des espèces terrestres ou marines.

Les espèces terrestres sont les moins riches ; elles appartiennent aux genres *Variolaris*, *Lecanora* et *Lichen* ; ce sont des croûtes irrégulières, blanches ou grises, adhérentes aux roches ; on distingue :

1^e L'orseille des Pyrénées, *Variolaria dealbata*, récoltée sur les roches dénudées des Pyrénées, des Alpes, des Cévennes ;

2^e L'orseille d'Auvergne, *Variolaria orcina*, récoltée sur les coulées de lave, plus grise que la précédente ;

3^e L'orseille de Suède, *Lecanora tartarea*, en croûtes noires ; c'est la moins riche de toutes en couleur (de 1 1/2 à 2 0/0) ;

4^e L'orseille de Norvège, *Lichen pustulatus*, qui ressemble tout à fait à une feuille très petite et raccornie, noire d'un côté et blanc gris de l'autre.

Les orseilles de mer, bien plus estimées, appartiennent au genre *Roccella* ; elles croissent sur les rochers au bord de la mer et sur certains arbres ; elles sont formées de petites tiges ramifiées réunies en houppe ; plus la tige est grosse, arrondie, parsemée de petits points blancs, perlée, meilleure sera la qualité. On distingue :

1^e Orseilles d'Angola (Guinée inférieure), *Roccella Montagnei*, donnant jusqu'à 12 p. 100 de couleur ;

2^e Orseille des Canaries, *Roccella tinctoria*, également très riche ;

3^e Orseille du Cap-Vert, *Roccella tinctoria* ;

4^e Orseille de Madère, *Roccella tinctoria* et *fuciformis* ;

5^e Orseille de Madagascar, *Roccella fuciformis*, récoltée sur les rochers et sur les arbres ;

6^e Orseille de Mozambique ;

7^e Orseille des côtes de la mer du Sud, Chili et Pérou ;

8^e Orseille de l'Inde (Pondichéry), récoltée sur les types de divers arbres *Roccella Montagnei* et *fuciformis* ;

(1) Voir Pennetier, *Leçons sur les matières premières organiques*, p. 331. G. Masson, éditeur.

9° Orseille de la Réunion, mêmes espèces;

10° Orseille de Sardaigne, la moins estimée.

Les lichens ne renferment pas la couleur toute faite; l'oreine existe sous forme de composé avec l'acide carbonique, éthérifiée avec l'érythrite; chaque espèce de lichen peut renfermer un acide différent; ainsi :

L'acide érythrique ou érythrine $C^{20}H^{22}O^{10}$, est le principe dominant et se trouve dans presque tous les lichens à orseille, surtout les *Roccella tinctoria* et *Montagnei*; c'est l'érythrite diorseillique, l'acide orseillique étant l'acide orcine-carbonique.

La β -érythrine du *Roccella fuciformis* $C^{21}H^{24}O^{10}$, est l'éther de l'érythrite avec l'acide orseillique d'une part, et de l'autre l'acide β -orcellique, β -orcine-carbonique, la β -orcine étant l'homologue de l'orcine.

L'acide évernique $C^{17}H^{16}O^7$, de l'*Evernia prunastri*, donne par la baryte bouillante de l'acide carbonique, de l'orcine et de l'acide éverninique $C^9H^{10}O^5$ homologue de l'acide orscillique.

L'acide lécanorique $C^{16}H^{14}O^7$, se trouve dans les lichens du genre *Lecanora*, *Variolaria*, et dans l'*Evernia prunastri*; c'est un acide diorseillique ou anhydride de l'acide orseillique.

L'acide orseillique se trouve dans certains lichens du Pérou et du Chili; c'est l'acide orcine-carbonique; il offre avec l'orcine la même relation que l'acide salicylique avec le phénol.

L'acide rocellique, du *Roccella fuciformis*, a une constitution encore inconnue.

L'acide usnique se trouve dans certains lichens du genre *Usnea* et dans l'*Evernia prunastri*; il donne par sa décomposition pyrogénée de la β -orcine.

Tous ces acides sont insolubles dans l'eau; mais sous l'influence de l'air et de l'ammoniaque, et vraisemblablement aussi des fermentes, développent de l'orcine. D'après Kane, il se forme en même temps de l'oreéine α , de l'azo-érythrine et de l'acide érythroléique.

L'ancien procédé de fabrication de l'orseille repose sur l'emploi de l'urine putréfiée comme source d'ammoniaque : 100^{kg} de lichen moulu sont introduits dans une auge en bois de 6 à 7^m de profondeur, avec couvercle hermétique; on arrose avec 240 litres d'urine en brassant de 3 en 3 heures pendant 2 jours et 2 nuits; le 3^e jour on ajoute 5^{kg} de chaux éteinte tamisée, 125^{kg} d'alun de roche et 125^{kg} d'acide arsénieux; on brasse souvent; à mesure que la fermentation s'établit, on ajoute de la chaux en espaçant les brassages; au bout d'un mois l'action est complète et le produit est livré en baril au commerce. C'est une pâte rouge violette, riche en débris ligneux; il importe de ne pas la laisser dessécher, aussi faut-il souvent l'arroser d'urine fraîche.

Un des premiers progrès de cette industrie a été la substitution de l'ammoniaque à l'urine putréfiée; pour 1 p. de lichens moulus on prend 5 p. d'ammoniaque de densité 0,97; on a ainsi l'orseille en pâte.

On vend sous le nom d'extrait d'orseille le produit de lavage de cette pâte, évaporé à sec ou à consistance pâteuse.

Un autre progrès fort intéressant a été la séparation préalable des acides des lichens, destinés à subir l'action de l'ammoniaque. Frezon avait déjà remarqué que ces acides se trouvent principalement à l'extérieur du lichen, sous forme de

farine blanche; il les obtenait en broyant les lichens au moulin avec de l'eau et les soumettant ensuite à une sorte de friction sur des cibles; les eaux grossièrement filtrées pour les séparer des débris ligneux laissent ensuite déposer les acides colorables sous forme d'une espèce de féculle; on coagule la partie dissoute avec un peu de bichlorure d'étain et on lave le précipité; puis on le délaie dans une cuve avec quantité suffisante d'ammoniaque, en brassant de temps en temps; au bout d'un mois le produit est prêt à être livré au commerce, soit liquide, soit desséché et pulvérisé. On pourrait activer cette oxydation en augmentant les surfaces de contact avec l'air, mais c'est souvent au détriment de la qualité du produit qui devient brun.

M. Stenhouse a proposé d'extraire les acides colorables par un lait de chaux (30 de chaux pour 100 de lichens) et de les précipiter par l'acide chlorhydrique.

Dans tous les cas il faut mettre en œuvre les acides le plus tôt possible, car ils s'altèrent assez vite à l'air.

On peut aussi cuire les lichens avec une eau alcaline; cette solution est concentrée et traitée par l'ammoniaque, ou bien précipitée par un acide, et le précipité traité par l'ammoniaque comme nous l'avons dit.

Il existe différentes marques d'orseille suivant la nuance qu'elles donnent sur laine, violette, rouge ou grenat, ce qui dépend de la durée de l'oxydation, de la proportion d'ammoniaque, de la présence de carbonates alcalins, enfin de la température à laquelle se fait l'oxydation; préparée à 50 ou 60°, l'orseille est plus solide que lorsqu'elle est faite à la température ordinaire.

Pourpre français. — Ce produit, breveté en 1858 par MM. Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon, est une laque calcaire d'orseille; on traite d'abord les lichens, comme nous l'avons dit plus haut, par la chaux pour en extraire les acides gras gélatineux; ceux-ci sont lavés et égouttés pendant deux jours; on les dissout dans l'ammoniaque chaude et on maintient cette dissolution pendant 20 à 25 jours à 60-70° en maintenant l'alcali en excès, jusqu'à ce que le liquide soit violet pourpre et ne change pas par la dessiccation sur une feuille de papier blanc; on précipite alors la couleur par le chlorure de calcium ammoniacal, et la laque bien lavée est desséchée avec précaution à l'étuve.

On a ainsi des morceaux friables d'un rouge pourpre terne, dont on peut extraire l'orcéine par l'addition de la quantité calculée d'acide oxalique.

On prépare une laque alumineuse pour impression, en dissolvant la laque calcaire dans l'acide oxalique, ajoutant du sulfate d'alumine et de l'ammoniaque; l'alumine en se déposant entraîne la couleur violette; mais on peut extraire celle-ci par un simple lavage à l'alcool. L'alumine donne très difficilement des laques avec l'orseille.

Orseille solide de Hélaine. — Dans une cuve on délaye de l'orseille en pâte avec 20 fois son poids d'eau bouillante, et on y verser un poids d'ammoniure d'étain égal à celui de l'orseille; on agite jusqu'à ce que la température se soit abaissée vers 50°; on filtre ou on décante; la pâte comprimée est traitée de nouveau par 10 fois son poids d'eau à 40 ou 50° et on réunit ce liquide au premier.

Les eaux qui surnagent le premier dépôt sont additionnées, encore chaudes, de

moitié du premier poids d'ammoniure d'étain et de chlorure de baryum ; on a ainsi une laque utilisable en impression.

Caractères de l'orseille. — L'orseille est soluble dans l'eau, l'alcool, en rouge; dans les alcalis, en violet; dans l'éther, légèrement en jaune; cette dissolution, traitée par l'ammoniaque, lui cède l'orscille avec coloration violette, en se décolorant elle-même. L'alcool amylique l'enlève assez facilement à ses dissolutions aqueuses en se colorant en rouge, à ses dissolutions alcalines, surtout ammoniacales, en se colorant en violet. Elle est insoluble dans la benzine, l'éther acétique et le sulfure de carbone.

L'orseille forme difficilement des laques, ou du moins ses laques sont facilement décomposées par les alcalis qui la reprennent. Les plus stables sont les laques barytique, magnésienne et calcaire. Ces laques se font en ajoutant la dissolution métallique à une dissolution d'orseille dans l'ammoniaque, non en excès.

Le chlorure de baryum donne avec l'orseille un précipité rouge, mais il reste beaucoup de couleur dissoute. Le sel marin agit de même.

L'acide sulfurique concentré donne avec l'orseille une dissolution violet pur, passant au rouge par l'eau. Cependant avec certaines marques on n'a qu'une dissolution rouge.

En terminant cet article, nous signalerons un dérivé sulfoconjugué de l'orseille que nous avons eu l'occasion de rencontrer dans le commerce; ses réactions ressemblent tout à fait à celles de l'orseille, dont il se distingue en ce que la solution de sel marin ou le chlorure de baryum le précipitent complètement de ses solutions.

TOURNESOL

Le tournesol se prépare avec les mêmes lichens dont dérive l'orscille, qu'on fait macérer avec de l'ammoniaque ou de l'urine putréfiée et du carbonate de potasse (cendres de bois) ou de soude; le mélange devient violet par la fermentation : on rajoute de la chaux et de l'urine ou du carbonate d'ammoniaque; au bout de trois semaines environ le tout est devenu bleu foncé; on l'épaissit alors avec de la craie ou du plâtre et on moule cette pâte en pains cubiques qu'on laisse sécher à l'ombre. On trouve dans le commerce diverses marques de tournesol, numérotées suivant la proportion de matière inerte ajoutée, de 1 à 7, ce dernier étant le plus riche en couleurs.

D'après Kano, le tournesol est un mélange de quatre matières rouges, passant au bleu par les alcalis, qu'il désigne sous les noms de :

Azolitmine	C ¹⁸ H ¹⁰ Az O ¹⁰
Erythrolitmine	C ¹⁸ H ²³ O ¹⁸
Spaniolitmine	C ¹⁶ H ¹¹ O ⁶
Erythrolidine	C ²⁰ H ²² O ⁴

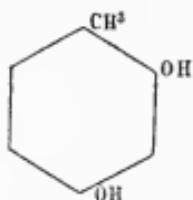
La teinture de tournesol des laboratoires contiendrait surtout la spaniolitmine et un peu d'azolitmine à l'état de sels de potasse et d'ammoniaque.

Il ne faut pas confondre le tournesol en pains avec le tournesol en drapeaux,

produit d'oxydation du suc de la maurelle, et qui sert surtout à colorer en rouge la croûte du fromage de Hollande.

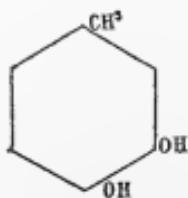
ISOMÈRES DE L'ORCINE

La lutorcine



s'obtient soit en partant du dinitrotoluène ordinaire, soit en fondant à la potasse l'orthobromoparacrésylo. Elle fond à 104° et bout à 267°. Elle donne, avec l'acide phthalique, une phthaléine fluorescente qui ressemble tout à fait à la fluorescéine, tandis que la phthaléine de l'orcine n'est pas fluorescente et devient rouge par les alcalis. C'est la lutorcine qui se comporterait donc comme l'homologue de la résorcine. Elle se colore en bleu fugace par le perchlorure de fer. On peut la distinguer de la résorcine en ce qu'elle ne change pas de couleur quand on la chauffe avec l'acide sulfurique et la nitrobenzine, tandis que dans ces conditions la résorcine donne une matière colorante à fluorescence rouge.

L'homopyrocatéchine



est incristallisable, réduit à froid la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent, et se colore en vert par le perchlorure de fer; son dérivé méthylé ou créosol $C_6H_5O^+$ ou $C_6H_5(OH)(OC_6H_5)^2$ bout à 219° et constitue pour une grande partie la créosote de hêtre, à côté du galacol ou méthylpyrocatéchine



et du dérivé méthylé d'un homologue de l'acide pyrogallique, qui fond à 36° et bout à 265°, $C_6H_5.(CH_3)(OH)(OC_6H_5)^2$.

L'hydrotoluquinone fond à 126° et par la soude donne une belle coloration verte qui passe rapidement au brun : le chlorure de chaux agit de même; le perchlorure de fer la colore en brun rouge.

Un autre dioxytoluène 1-2-3 fond à 62-63.

DÉRIVÉS BENZYLIQUES

Nous avons vu (page 37) que le toluène fournit une série de dérivés dans le noyau benzénique et une autre dans la chaîne latérale méthyle, enfin des dérivés mixtes. Les dérivés substitués dans le groupe méthylque offrent tous les caractères des produits correspondants de la série grasse.

CHLORURE DE BENZYLE

Préparation. — Des ballons chauffés dans un bain de chlorure de calcium et reliés à des serpentins à reflux, sont remplis de toluène pur, et l'on fait arriver un courant de chlore préparé dans les appareils en grès ordinaires, de telle sorte que le tube de verre plonge à peine dans le liquide bouillant. L'acide chlorhydrique qui se forme est condensé dans l'eau. Le produit de la réaction est enfin lavé à l'eau alcaline et soumis à la distillation fractionnée.

Propriétés. — Le chlorure de benzyle est un liquide incolore de densité 1,11, bouillant à 176-177°. Ses vapeurs sont irritantes au plus haut degré sur les muqueuses, et déterminent des picotements violents sur les paupières. Il est tout à fait insoluble dans l'eau.

Le chlore à froid et en présence d'iode le transforme en chlorure de benzyle chloré $C_6H_5Cl \cdot Cl^2Cl$; si au contraire on fait arriver le chlore dans la vapeur du liquide bouillant, on obtient successivement le chlorobenzol et le trichlorure de benzyle.

Le cyanure de potassium en solution alcoolique et bouillante le transforme en cyanure de benzyle, d'où dérive l'acide phénylacétique.

Chauffé avec 25 p. d'eau à 100-110°, ou au réfrigérant ascendant à l'ébullition prolongée 24 heures, il se transforme en grande partie (75 p. 100) en alcool benzyllique; en chauffant l'alcool benzyllique avec l'acide chlorhydrique sous pression, on observe du reste la réaction inverse. Mais le chlorure de benzyle, chauffé à 190° sous pression avec l'eau, donne le chlorure de benzylcresyle et d'autres carbures aromatiques supérieurs, qui se transforment par distillation en anthracène et benzyltoluène.

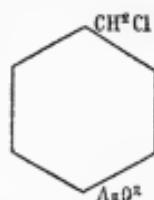
Les agents oxydants transforment le chlorure de benzyle en aldéhyde benzoïque, puis en acide benzoïque.

Essai. — Chauffé 5 minutes au réfrigérant ascendant avec une solution alcoolique saturée à chaud de nitrate d'argent, il abandonne tout le chlore de la chaîne latérale à l'état de chlorure d'argent : on peut le doser ainsi.

Il doit distiller autant que possible entre 178 et 180° : 90 p. 100 au moins doivent avoir passé à cette température.

CHLORURE DE NITROBENZYLE

En traitant le chlorure de benzyle à — 45° par l'acide nitrique fumant, on obtient surtout le chlorure de paranitrobenzyle (brevet 24152).



qui cristallise en fines aiguilles blanches ou en lamelles nacrées, fusibles à 71°; il est très soluble dans l'alcool bouillant et l'éther.

Chauffé à 180° sous pression avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, il se transforme en acétate de paranitrobenzyle.

On l'obtient également en chlorant à chaud le paranitrotoluène.

Dans les portions liquides on trouve du chlorure d'orthonitrobenzyle tenant en dissolution du dérivé para (p. 218).

Réduit en solution alcoolique par la poudre de zinc, il donne la paratoluidine (brevet Rudolf, n° 34234 du 5 avril 1885).

CHLOROBENZOL

Le chlorobenzol s'obtient, soit par l'action de l'aldéhyde benzoïque et du perchlorure de phosphore, soit en continuant l'action du chlore sur le chlorure de benzyle et fractionnant.

C'est un liquide incolore, très réfringent, de densité 1,293 à 16°, qui bout à 206-207°. Chauffé avec l'eau ou les solutions alcalines, il se transforme en aldéhyde benzoïque.

Son dérivé nitré s'obtient (brevet 24152 du 5 janvier 1884, à la fabrique Höchst) en traitant à 130° le paranitrotoluène par le chlore sec et montant à 160°, jusqu'à ce que le poids ait augmenté de la quantité théorique. On lave à l'eau, puis au carbonate de soude et à l'eau, enfin, on fait cristalliser dans l'alcool. Il fond à 46°.

TRICHLORURE DE BENZYLE

On l'obtient en faisant absorber jusqu'à refus du chlore au toluène chauffé à 50-60° dans de grands ballons en verre, à la lumière solaire ou électrique. On lave à l'eau ou au carbonate alcalin, on séche sur du carbonate de potasse, et on distille dans le vide.

On peut aussi l'obtenir en traitant le chlorure de benzoyle par le perchlorure de phosphore.

C'est un liquide limpide, très réfringent, de densité 1,38 à 14° et bouillant à 215°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Chauffé avec l'eau à 150°, il donne de l'acide benzoïque; avec l'acide sulfurique à 5 p. 100 d'eau, de l'anhydride benzoïque; avec l'alcool, du benzoate d'éthyle; avec l'éthylate de soude, de l'orthobenzoate d'éthyle; avec le phénol et l'oxyde de zinc, un mélange de benzoate de phényle et de benzoylphénol isomère; avec le phénol seul, la benzaurine.

Le trichlorure commercial renferme en général des produits chlorés dans le noyau.

ALCOOL BENZYLIQUE

L'alcool benzylique existe dans certains baumes naturels à l'état d'éther benzoïque ou cinnamique. On le prépare d'ordinaire en faisant bouillir le chlorure de benzyle avec de l'eau et de l'hydrate de plomb.

C'est un liquide incolore, très réfringent; il bont à 206° et est plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE

L'aldéhyde benzoïque se forme dans le dédoublement de l'amygdaline par l'émulsine, principe des amandes amères; l'essence d'amandes amères est formée essentiellement de cette aldéhyde avec un peu d'acide cyanhydrique.

Mais on la prépare d'ordinaire en faisant bouillir au réfrigérant ascendant, pendant quelques heures, 1 p. de chlorure de benzyle avec 10 p. d'eau et 1 p. 1/2 d'azotate de cuivre, au sein d'un courant de gaz carbonique; quand il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on distille la moitié du contenu de l'appareil, on recueille l'huile surnageante, et on la fractionne; on combine ensuite le produit au bisulfite de soude, et la combinaison lavée à l'alcool, puis décomposée par un acide ou par du carbonate de soude, fournit l'aldéhyde benzoïque pure.

Le chlorobenzol traité par les alcalis sous pression, par un lait de chaux ou par une lessive alcaline additionnée de craie précipitée ou de sulfate de baryte ou de chaux (1), ou bien par les acides gras, formique, acétique, ou par leurs éthers en présence de chlorures, oxydes, sulfures métalliques (par exemple 1^{mol} chlorobenzol, 2^{mol} acide acétique cristallisble, quelques centièmes de chlorure de zinc) (2), donne de l'aldéhyde benzoïque.

On l'obtient aussi, d'après le brevet allemand 20909 du 22 mars 1882, de Hermann Schmidt, à Francfort, en chauffant un mélange de 2^{mol} de chlorure de benzyle et de 1^{mol} de chlorobenzol avec 6 fois son poids d'eau et 2^{mol} de bioxyde de manganèse en poudre fine. Le brevet indique de prendre le produit de l'action du chlore sur le toluène bouillant quand il a la densité de 1,475; il correspond alors à peu près aux proportions indiquées (v. p. 361).

(1) Espenschied, brevet allemand n° 47187, du 4 décembre 1888.

(2) Jacobsen, brevet allemand 11494, du 7 décembre 1879, et addition 13127, du 23 mars 1880.

C'est un liquide incolore, très réfringent, de densité 1,05 à 45° et bouillant à 179°; il est peu soluble dans l'eau; il absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en acide benzoïque cristallisé.

La combinaison bisulfite est cristalline, assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool: elle a pour formule $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot SO_3Na$.

L'ammoniaque la transforme en hydrobenzamide $(C_6H_5)_3Az^2$. L'aniline fournit le dérivé $C_6H_5 \cdot CH = Az \cdot C_6H_5$.

L'acide azotique donne un mélange de dérivés nitrés ortho et méta.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique fumant vers 50° et engendre un dérivé métasulfoconjugué déliquescents.

La potasse caustique la transforme presque quantitativement en un mélange de benzoate de potasse et d'alcool benzyllique.

ALDÉHYDES CHLOROBENZOÏQUES

Le dérivé méta, le plus important, est une huile incolore, de densité 1,250 à 45°, fusible à 17-18°, bouillant à 213-214°, d'après Erdmann et Schwechter, et, dont l'odeur ressemble tout à fait à celle de l'aldéhyde benzoïque. On la prépare de plusieurs manières :

1^o Action directe du chlore sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'acide sulfurique (brevet allemand 30329, voir p. 295), ou d'autres agents déshydratants (brevet allemand 33064, voir p. 296). Il se fait en même temps un peu de para.

2^o D'après le brevet allemand 31842, du 5 août 1884, de la fabrique de couleurs de Höchst, procédé de préparation de l'aldéhyde métachlorobenzoïque; on se base sur la méthode de Sandmeyer (1) pour remplacer un groupe amidé par du chlore; l'aldéhyde métanitrobenzoïque est transformée en dérivé amidé, puis diazoïque, que l'on transforme en composé chloré.

Par exemple, 50 p. d'aldéhyde métanitrobenzoïque sont réduits par une solution de 223 p. protochlorure d'étain dans 300 p. acide chlorhydrique fumant; on dilue avec un peu d'eau, on refroidit à 0° et on ajoute lentement une solution de 23 p. nitrite de soude dans 90 p. d'eau; on fait couler ce mélange dans de l'acide chlorhydrique bouillant additionné de chlorure cuivreux; enfin on distille avec l'eau l'aldéhyde métachlorobenzoïque.

Revendications. — Procédé de préparation de l'aldéhyde métachlorobenzoïque par la combinaison diazoïque de l'aldéhyde amidobenzoïque qu'on chauffe avec du chlorure de cuivre.

Les dérivés nitrés de cette aldéhyde sont décrits dans le brevet 33064.

L'aldéhyde orthochlorobenzoïque fond à 3° et bout à 213-214°.

L'aldéhyde parachlorobenzoïque se prépare avec le chlorobenzol parachloré et l'acide sulfurique dilué. Elle fond à 47°,5 et bout à 210-213°.

L'aldéhyde dichlorobenzoïque est décrite dans le brevet 32238 (page 295).

On la prépare en faisant digérer à 40-50° le chlorobenzol dichloré avec 4 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide

(1) *Berichte*, 1884, p. 1633.

fumant à 20 p. 100 d'anhydride, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ne se dégage plus; on purifie l'aldéhyde par le bisulfite. Le produit principal fond à 57-58° et bout à 234°; il renferme le chlore en 2 et 5. Le dérivé 1-2-4 fond à 70-71° et bout à 234°; le dérivé 1-3-4 fond à 43-44° et bout à 247-248°.

ALDÉHYDES NITROBENZOÏQUES

Le dérivé ortho se forme dans la nitration de l'aldéhyde benzoïque (10-12 p. 100, à côté du dérivé méta); mais on l'obtient plus facilement par l'éther orthonitrocinnamique, qu'on dissout dans l'acide nitrique fumant, et auquel on ajoute un excès de nitrite de soude, en évitant un fort échauffement. Après quelques heures de repos à la température ordinaire, on verse dans l'eau, et on lave à l'eau l'huile qui se sépare, pour enlever le restant d'acide; puis on distille avec la vapeur d'eau en saturant de temps en temps, par du carbonate de soude, l'acide nitrique formé, enfin on extrait l'aldéhyde du produit par agitation avec l'éther. Le rendement atteint 25 p. 100.

On obtient un rendement encore meilleur (75 p. 100) en divisant 50^{er} d'acide orthonitrocinnamique brut dans 2^{1/2},500 d'eau et neutralisant au carbonate de soude; on filtre à chaud, on laisse refroidir dans un grand flacon à l'émeri, on ajoute 4^{1/2} de benzine et des morceaux de glace en excès, puis peu à peu, et en agitant chaque fois 1225° de permanganate à 6 p. 100 (saturé); après la réaction, on dissout le peroxyde de manganèse à l'aide de 130^{er} de sulfite de soude et d'acide chlorhydrique; on décante la couche de benzine qu'on lave et qu'on distille: elle abandonne l'aldéhyde orthonitrobenzoïque qu'on purifie par expression (*Berichte*, XVII, 121).

L'aldéhyde orthonitrobenzoïque fond à 46° et distille quand on la chauffe avec précaution. Elle est peu soluble dans l'eau, d'où elle cristallise en longues aiguilles jaune clair; elle est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle se dissout dans le bisulfite de soude et donne une combinaison cristallisée en lamelles brillantes très solubles dans l'eau.

Les agents réducteurs la transforment en anthranile C¹⁴H¹⁰AzO² ou C⁷H⁸AzO, le lactame de l'acide anthranilique ou orthoamidobenzoïque, huile incolore, se résinifiant à l'air, se décomposant à la distillation à feu nu, et donnant avec le bichlorure de mercure un composé cristallisé. En continuant l'action réductrice, on obtient l'aldéhyde orthoamidobenzoïque, fusible à 39-40°. Ce composé s'obtient plus facilement en réduisant l'aldéhyde nitrobenzoïque par le sulfate ferrux et l'ammoniaque: on distille avec la vapeur d'eau et on épouse par l'éther. Son dérivé acetylé fond à 71°.

Elle fournit un chloroplatinate décomposable dans le vide, jaune, et un chlorhydrate incristallisable.

L'aldéhyde orthonitrométhchlorobenzoïque 1-2-3, cristallise en aiguilles fusibles à 77,5° et solubles dans l'eau bouillante.

gart. — Procédé de préparation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque par le chlorure de benzyle orthonitré.

Le procédé consiste à transformer le chlorure d'orthonitrobenzyle en éther, acétate, sulfocyanure, oxalate, etc., qu'on oxyde ensuite; ou en amine qui donne l'alcool correspondant et par oxydation l'aldéhyde.

Par exemple, on fait bouillir 70 à 80 heures en réfrigérant ascendant, 100 p. de chlorure d'orthonitrobenzyle avec 60 p. d'alcool et 60 à 70 p. d'acétate de soude déshydraté; on filtre, on distille l'alcool et on mélange le résidu avec de l'eau; il se sépare une masse cristalline d'acétate d'orthonitrobenzyle souillée par un peu d'alcool correspondant et d'une trace d'oxyde mixte d'éthylorthonitrobenzyle; cristallisé dans la benzine chaude, il se dépose en aiguilles fines fusibles à 71°, peu solubles dans la benzine froide, très solubles dans l'alcool et l'éther.

Dans cet exemple, on peut remplacer l'acétate de soude par d'autres acétates, l'alcool par l'alcool méthylique, l'acide acétique ou autres dissolvants; enfin, on peut abréger la durée de la réaction en augmentant la proportion d'acétate ou en opérant sous pression ou à plus haute température.

Le benzoate d'orthonitrobenzyle, préparé dans les mêmes conditions, est assez soluble dans l'alcool chaud, peu soluble à froid et s'en sépare en cristaux jaunes fondant à 94°.

Le sulfocyanate cristallise de l'alcool chaud en tables rhomboïdales fusibles à 68°.

L'orthonitrobenzylsulfite de soude se forme en chauffant 12 à 14 heures, vers 60-80°, en agitant fortement, 100 p. de chlorure orthorhombique avec 80 ou 100 p. de sulfite neutre de soude et 300 à 400 p. d'eau; il cristallise par refroidissement en aiguilles pointues ou en écailles jaunâtres, brillantes; le sel favorise sa séparation; on peut le faire cristalliser de l'alcool à 90° chaud en fines aiguilles groupées.

En chauffant dans les mêmes conditions 100 p. de chlorure d'orthonitrobenzyle, 200 p. d'hyposulfite de soude cristallisé et 100 p. d'eau, à 50-60°, il se forme un dépôt en écailles argentées, brillantes, d'orthonitrobenzylthiosulfite de soude, qui augmente par le refroidissement et surtout par l'addition de sel; par addition d'un acide la solution de ce sel laisse déposer à la longue de grandes lames de l'acide libre correspondant.

Oxydé en liqueur sulfurique concentrée (55-60° B.) par l'acide nitrique, il donne l'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec du soufre.

Pour transformer l'acétate de nitrobenzyle en aldéhyde, on le fait bouillir avec 2 1/2 p. de pâte de bioxyde de plomb à 51,3 p. 100 et 2 1/2 p. d'eau; au bout de 6 heures on ajoute peu à peu 1 1/2 p. d'acide acétique à 40 p. 100; après 3 heures de réaction on filtre bouillant; l'aldéhyde se sépare par le refroidissement en liquide huileux qui se prend plus tard en masse cristalline. Par ce procédé il ne se forme pas ou très peu d'acide orthonitrobenzoïque.

On peut remplacer le bioxyde de plomb par d'autres oxydants, bioxyde de manganèse, bichromate de potasse, etc.; l'acide acétique par d'autres acides.

Ainsi l'on dissout 100 p. d'acétate nitrobenzylique dans 700 p. d'acide sulfurique à 55-60° B., on élève la température à 35-40° et on incorpore peu à peu 31 p. d'acide nitrique à 70 p. 100 ou quantité équivalente d'un nitrate; quand le dégagement du gaz est fini, on chauffe un peu pour terminer la réaction et on verse le tout dans 2 400 p. d'eau. Après quelques heures, on filtre pour recueillir l'aldéhyde cristallisés.

On peut aussi saponifier les éthers par la potasse pour en extraire l'alcool orthonitrobenzylique, ou obtenir celui-ci par la nitrobenzylamine et les nitrites; cet alcool oxydé donne l'aldéhyde.

L'aldéhyde métanitrobenzoïque s'obtient en laissant tomber lentement l'aldéhyde benzoïque dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique bien refroidis; on lave le produit à l'eau, on l'essore pour en tirer 10 à 15 p. 100 d'aldéhyde

orthonitréc, et on la fait cristalliser dans l'alcool faible, la benzine ou l'éther de pétrole. Elle fond à 58°.

L'aldéhyde paranitrobenzoïque s'obtient (1) en chauffant 10 p. de chlorure de paranitrobenzyle, 60 p. d'eau, 14 p. de nitrate de cuivre et 10 p. d'acide nitrique de densité 1,3 pendant quelques heures au réfrigérant ascendant. Le liquide refroidi est épuisé avec l'éther, et cet éther est agité avec du bisulfite de sodium, qui forme avec l'aldéhyde une combinaison en lamelles irisées ; celle-ci est lavée à l'alcool et décomposée par le carbonate de soude.

Cette aldéhyde est peu soluble dans l'eau, surtout froide ; elle distille, mais en petite proportion, avec la vapeur d'eau ; elle fond à 406°.

Par réduction elle fournit l'aldéhyde paramido-benzoïque fusible à 70-71°.

Le dérivé diméthylé de celle-ci s'obtient en faisant dissoudre 2 p. de chloral hydraté dans 8 p. de diméthylaniline chaude, refroidissant, ajoutant 1 p. de chlorure de zinc pulvérisé, et laissant réagir 20 heures à 50° ; on reprend par l'eau et l'ammoniaque qui dissout l'oxyde de zinc, on agite avec l'éther qu'on distille ensuite ; l'excès de méthylaniline est enlevé par un courant de vapeur d'eau ; le résidu restant est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré ; le sel formé est essoré ; sa base a pour formule :



Traité par la quantité théorique de potasse alcoolique, il se scinde en chloroforme et aldéhyde diméthylparamidobenzoïque qu'on fait cristalliser ; elle fond à 73°.

Le dérivé correspondant diéthylé fond à 41°.

ACIDE BENZOÏQUE

On le prépare en petit, en faisant bouillir le chlorure de benzyle avec 3 p. d'acide nitrique à 36° B. et 2 p. d'eau, jusqu'à ce que l'odeur d'aldéhyde ou de chlorure de benzyle ait disparu.

Pour le préparer en grand, il vaut mieux partir du trichlorure de benzyle, qu'on traite par l'eau, les alcalis, le lait de chaux, ou les acides en présence de chlorure de zinc, procédés et brevets indiqués à propos de l'aldéhyde benzoïque.

Cet acide n'a que peu d'application dans l'industrie des matières colorantes ; on l'emploie dans la préparation du bleu de rosaniline. Il doit être exempt de chlore.

Traité par 1 p. 7 de perchlorure de phosphore, il donne le chlorure de benzoyle, qu'on sépare par la distillation fractionnée de l'oxychlorure de phosphore ; il bout à 198°, 5.

Brevet 44238, du 4 août 1887, à l'USINE DE HOCHST. — Procédé de préparation des amides dialkylamidobenzoïques mono et disubstituées.

Les amides dialkylamidobenzoïques mono et disubstituées peuvent s'obtenir par l'action des amines primaires ou secondaires ou les chlorures des acides correspon-

(1) Veuillez aussi les brevets 13743 et 15881.

dants ; les monosubstituées se forment aussi en partie par la fusion d'une amine primaire avec l'acide dialkylamidobenzoïque ; les disubstituées par l'action des composés appelés chlorures d'acide des bases secondaires sur les bases tertiaires en présence de chlorure de zinc.

Ces composés sont destinés à préparer des couleurs ou des dérivés de la benzophénone. Jusqu'ici seuls les dérivés méthylés ou éthylés ont donné des résultats de quelque valeur.

Les chlorures acides nécessaires peuvent se préparer par l'action du chlorure de phosphore sur l'acide diméthyl ou diéthylamidobenzoïque, ou plus simplement par l'oxychlorure de carbone et la diméthyl ou diéthylaniline à froid, dans une chaudière à agitateur, en faisant absorber aux bases 1/5^e environ de leur poids de gaz et les laissant digérer jusqu'à ce que l'odeur de celui-ci ait disparu. Avec la diméthylaniline, par exemple, si on traite le produit de la réduction par un alcali, on obtient l'acide paradiméthylamidobenzoïque fusible à 235°. Mais il n'est pas nécessaire d'isoler les produits formés ; à la masse brute on ajoute l'amino et on laisse la réaction se déclarer ; quelquefois il est nécessaire de chauffer vers 60-80°. On peut alors suivre deux méthodes :

1^o La masse est dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau ; on étend de 15 volumes d'eau et on filtre ; le résidu formé du nouveau composé est lavé et séché.

2^o On rend alcalin avec la soude et on distille l'excès de base avec la vapeur d'eau ; le résidu d'amide est dissous dans l'acide chlorhydrique, filtré et précipité par la soude.

Par exemple, avec 120^{kg} de diméthylaniline, 25^{kg} d'oxychlorure de carbone et 23^{kg} d'aniline, on obtient la diméthylamidobenzanilide qui cristallise de la benzine en aiguilles blanches fusibles à 184°.

Avec 27^{kg} d'orthotoluidine, l'orthotoluide fusible à 135° ; avec la paratoluidine, le dérivé fond à 168° :

Avec 30 ^{kg} de métaxylidine à	161°
— 34 ^{kg} de diméthylparaphénylenediamine à	228°
— 14 ^{kg} de métaphénylenediamine à	232°
— 23 ^{kg} de benzidine à	230°
— 36 ^{kg} d' α -naphtylamine à	180°
— 30 ^{kg} de β -naphtylamine à	171°

En faisant réagir dans les mêmes conditions 120^{kg} d'éthylaniline, 25^{kg} d'oxychlorure de carbone et 23^{kg} d'aniline, on obtient le diéthylamidobenzanilide, fusible à 127-128°.

Avec l'orthotoluidine, le produit fond à	164-165°
— la paratoluidine, —	180°
— l' α -naphtylamine, —	145-146°
— la β -naphtylamine, —	149°

En général ces composés éthylés sont plus solubles dans l'alcool que ceux méthylés, qui le sont peu.

Avec les mêmes proportions de diméthylaniline et d'oxychlorure de carbone, et 26^{kg} de monométhylaniline, on obtient une amide disubstituée, méthylphényle, fusible à 150-151°.

Avec 30 ^{kg} de monoéthylaniline, le produit fond à	104-105°
— 42 ^{kg} de diphenylamine, —	178°
— 55 ^{kg} d' α -phénylnaphtylamine, —	168°
— 51 ^{kg} de β -phénylnaphtylamine, —	202°

D'autre part, avec la diéthylaniline et l'oxychlorure de phosphore, on a :

Avec la méthylaniline, un dérivé fusible à	88-89°
— l'éthylaniline, —	66-67°
— la diphenylamine, —	148-149°

Ces composés peuvent également s'obtenir par les chlorures d'urées composées; par exemple, on chauffe lentement au bain-marie un mélange de 50% de diméthylaniline, 35% de chlorure d'urée de la méthylaniline, et 20% de chlorure de zinc; la masse écume un peu, au bout de une à deux heures la réaction est complète; la masse formée, visqueuse, est additionnée d'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau jusqu'à ce que l'odeur de la méthylaniline ait disparu; on étend à 10 volumes d'eau et on filtre; le produit insoluble est repris par l'acide chlorhydrique faible et le précipité se fond alors à 150-151°, comme celui obtenu par l'autre procédé.

ACIDES NITROBENZOÏQUES

On mélange 1 p. d'acide benzoïque fondu et pulvérisé avec 2 p. de salpêtre en poudre fine, et on introduit ce mélange peu à peu dans 3 à 4 p. d'acide sulfurique, puis on chauffe jusqu'à ce que l'acide nitrobenzoïque surnage en couche huileuse. On laisse refroidir, on détache le gâteau solide, on le lave à l'eau, on le traite par 20 fois son poids d'eau bouillante, et on le sature par l'eau de baryte. Après filtration, la plus grande partie du métanitrobenzoate de baryte cristallise, et on retire l'acide par l'acide chlorhydrique. En évaporant l'eau mère, on peut, par des cristallisations fractionnées, séparer les trois isomères ortho, méta et para (ce dernier en petite proportion, 2 p. 100 du poids de l'acide benzoïque), qui y sont contenus.

L'acide orthonitrobenzoïque fond à 167°; l'acide méta vers 140 à 144°; l'acide para à 240°. L'acide ortho est assez soluble dans l'eau, le méta peu, le para à peine. Le sel de baryte ortho est très soluble, le méta à peine, le para peu soluble. On peut ainsi séparer ces acides.

ACIDES AMIDOBENZOÏQUES

On les obtient par la réduction des acides nitrés.

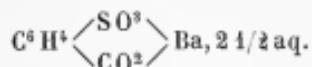
L'acide orthoamidobenzoïque fond à 145°; le méta à 173°; le para à 180°.

L'acide diméthylparamidobenzoïque s'obtient en décomposant par l'eau son chlorure formé par le gaz phosgène et la diméthylaniline à froid : il fond à 235°; l'acide diéthylé à 488°.

ACIDE SULFOBENZOÏQUE

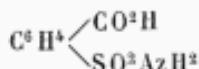
En traitant l'acide benzoïque par l'acide sulfurique fumant, il se forme surtout l'acide métasulfobenzoïque et un peu de para. L'acide ortho, le seul important jusqu'ici, se forme en oxydant l'acide orthocrésylsulfureux ou en traitant

par l'acide sulfureux le dérivé diazoïque de l'acide anthranilique (orthoamido-benzoïque). Il cristallise dans l'eau en tables, fusibles à 240° avec décomposition. Son sel de baryte



cristallise en aiguilles solubles dans l'eau.

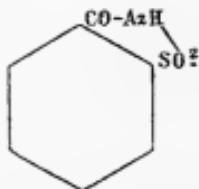
L'acide orthosulfamidobenzoïque.



est instable à l'état de liberté et se transforme en saccharine. Ses sels sont stables, assez solubles dans l'eau et cristallisables; celui de potasse s'obtient en oxydant par le permanganate de potasse l'orthocrésylsulfamide; celui en baryte renferme 4 molécules 1/2 d'eau de cristallisation, celui de magnésie 6 molécules 1/2.

SACCHARINE

La saccharine est l'anhydride interne de l'acide sulfamidobenzoïque;



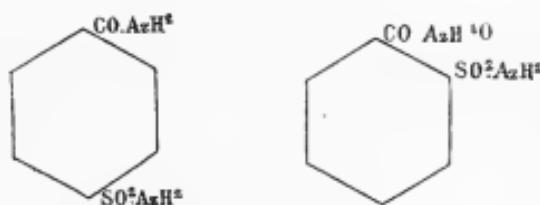
elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther, et fond à 220°; sa saveur est sucrée.

Pour la préparer (1), on chauffe au-dessous de 100° du toluène avec de l'acide sulfurique, en remuant jusqu'à combinaison totale. On verse dans l'eau, on sature par la craie, on filtre et on transforme en sels de soude qu'on évapore à sec. Le mélange des sels ortho et para crésylsulfureux est traité, en agitant, par le trichlorure de phosphore et un courant de chlore en chauffant; on distille ensuite l'oxychlorure formé; le contenu de l'appareil est alors fortement refroidi et essoré; le chlorure orthocrésylsulfureux liquide s'écoule, le para reste solide. Le dérivé ortho est traité par le carbonate d'ammoniaque et donne en rendement théorique l'orthocrésylsulfamide et du sel ammoniac qu'on sépare par l'eau. Celle-ci est oxydée en liqueur diluée par le permanganate de potasse en liqueur toujours maintenue neutre, et fournit la saccharine.

On peut aussi oxyder le mélange des acides crésylsulfureux, ce qui donne un mélange d'acides sulfobenzoïques correspondants; les sels de ces acides sont traités

(1) Brevets allemands Fahlberg et List, n° 35211, du 16 août 1884 et 35717, du 22 octobre 1885.

par le trichlorure de phosphore et le chlore, comme plus haut; après avoir distillé l'oxychlorure, on ajoute la quantité calculée de carbonate d'ammoniaque et on chauffe en agitant; il se forme un mélange de parasulfobenzamide insoluble et d'orthosulfamidobenzoate d'ammoniaque soluble dans l'eau.



Celui-ci est dissous, et par l'acide chlorhydrique donné directement la saccharine.

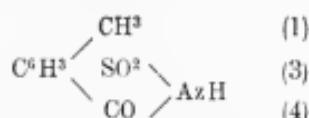
La saccharine fondu avec la potasse donne de l'acide salicylique; chauffée avec la résorcine, elle donne un composé analogue à la fluorescine.

Brevet allemand 35033, du 9 décembre 1885, à C. FAHLBERG ET LES HÉRITIERS D'ADOLPHE LIST. — Procédé de préparation des sels de saccharine et d'alcaloïdes organiques.

Ce brevet revient à préparer des sels neutres et acides de la saccharine avec les alcaloïdes organiques pour masquer leur goût.

Brevet 48583, du 12 février 1889, à la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé de préparation de sulfinide méthylbenzoïque (methylsaccharine).

Revenement. — 1^e Procédé de préparation du sulfinide méthylbenzoïque (methylsaccharine),



consistant en ce que l'on transforme d'abord le dérivé diazoïque de l'acide paratoluidinemétasulfureux (Neville et Winther, *Berichte*, XIII, 2947), d'après la méthode de Sandmeyer (*Berichte*, XVII, 2650), en acide cyanocrésylsulfureux, par ébullition avec une solution aqueuse de cyanure cuivreux et de cyanure de potassium : que l'on fait agir sur l'un des sels de cet acide le pentachlorure de phosphore, pour le transformer en chlorure cyanocrésylsulfureux, qu'on transforme celui-ci en amide par l'ammoniaque gazeuse, alcoolique ou aqueuse, ou par le carbonate d'ammoniaque, et qu'on saponifie cette amide par la quantité nécessaire d'alcali caustique;

2^e Procédé de préparation du sulfinide méthylbenzoïque consistant en ce que l'on prépare d'abord l'acide méthylsulfaminebenzoïque $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^3(\text{SO}^2\text{AzH}^2)\text{CO}^2\text{H}$ (1, 3, 4) par saponification de l'amide cyanocrésylsulfureux au moyen d'un grand excès d'alcali caustique, et qu'on chauffe ensuite cet acide au-dessus de son point de fusion.

Le brevet étend cette réaction en général aux cyanoorthosulfamides dérivées d'un radical aromatique.

I. On transforme 100^{kg} d'acide paratoluidinemétasulfureux en dérivé diazoïque qu'on délaie dans une solution de 48^{kg} de cyanure cuivreux et 164^{kg}, 5 de cyanure de potassium pour 500 litres d'eau, à une température voisine de l'ébullition. Quand le dégagement tumultueux d'azote a cessé, on chauffe encore un peu à l'ébullition, puis on ajoute assez d'acide sulfurique dilué pour décomposer le cyanure de potassium, en recueillant dans la potasse l'acide cyanhydrique dégagé ; on rassemble sur un filtre le cyanure cuivreux précipité, et on évapore la liqueur à cristallisation ; on obtient

de longs prismes jaunes à l'état cristallin et renfermant de l'eau de cristallisation, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

II. Le sel précédent est chauffé à 100-110° pour le déshydrater, puis mélangé avec son poids de perchlorure de phosphore et chauffé à 100° dans une cornue; le mélange devient liquide; à la fin on chauffe plus fort pour distiller l'oxychlorure de phosphore. Le résidu refroidi est pulvérisé et lavé à l'eau, puis séché sur l'acide sulfurique; on le fait ensuite cristalliser dans la ligroïne; c'est le chlorure de cyanocrésylsulfuryle fusible à 67°.

III. Ce produit finement pulvérisé est additionné peu à peu de 1 à 2 fois son poids d'ammoniaque aqueuse à 20 p. 100, en refroidissant au besoin; puis on chauffe au bain-marie pour compléter la réaction; on laisse refroidir, on filtre et on lave la sulfamide à peu près insoluble dans l'eau et dans l'alcool; on peut la faire cristalliser dans la pyridine chaude.

IV. 10^{kg} de cette cyanocrésylsulfamide sont mis en suspension dans 50^{kg} d'eau chaude et additionnés de soude à 40° jusqu'à ce que l'on ait une solution claire, qu'on laisse bouillir 4 à 5 heures au réfrigérant ascendant; après refroidissement, on précipite par un acide le sulfinide méthylbenzoïque qu'on fait recristalliser dans l'eau; on obtient ainsi des prismes incolores, brillants, fusibles à 246°, très peu soluble dans l'eau froide, assez solubles à chaud, et d'un goût très sucré.

Par l'emploi d'un grand excès d'alcalis on aurait l'acide méthylbenzoïque sulfamidé CH³C⁶H³SO³AzH³CO²H (1, 2, 3), assez soluble dans l'eau et sans goût sucré, cristallisé en longues aiguilles fusibles à 181°; chauffé au bain d'huile vers 185-190°, il fond puis se solidifie en perdant de l'eau et régénérant la méthylsaccharine.

ALDÉHYDE SALICYLIQUE

L'aldéhyde salicylique existe à l'état naturel dans l'essence de reine-des-prés et de divers spiraea; dans certains insectes; elle se forme par oxydation de la subérine; on la prépare synthétiquement par le procédé de Tiemann et Reimer.

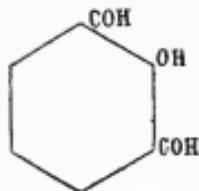
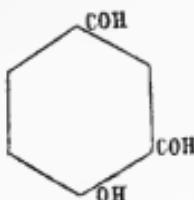
On dissout 10 p. de phénol dans 30 à 35 p. d'eau et 20 p. de soude caustique, on chauffe à 60° dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant et on ajoute peu à peu 15 p. de chloroforme en agitant; au bout d'une demi-heure on distille l'excès de chloroforme et on sursature le liquide par l'acide sulfurique (1). L'huile séparée est distillée avec la vapeur d'eau; il reste de l'aldéhyde paroxybenzoïque mélangée d'une résine, et il passe du phénol non attaqué et de l'aldéhyde salicylique; on agite avec l'éther tout le produit distillé; cet éther est agité avec du bisulfite de soude concentré, qu'on décante, qu'on traite par un acide et qu'on agite avec de l'éther; celui-ci abandonne par évaporation l'aldéhyde salicylique.

C'est un liquide d'odeur aromatique agréable, bouillant à 178°, se solidifiant à -20°, de densité 1,1725 à 15°; il est assez soluble dans l'eau, et s'en sépare par addition de sel.

(1) D'autres proportions indiquent 400 p. de phénol, 900 p. de lessive de soude (à 33 p. 100 d'hydrate) et 600 p. d'eau. On chauffe à 60° au bain de sable et on y laisse tomber peu à peu 200 p. de chloroforme: au bout de 6 heures on distille.

L'aldéhyde paroxybenzoïque s'obtient en diluant le résidu de la distillation avec la vapeur d'eau et filtrant bouillant: elle est peu soluble dans l'eau froide et cristallise en aiguilles fusibles à 116°.

Par le chloroforme et la potasse elle se transforme en aldéhydes isophthaliques α (l'oxhydryle en para) et β (en ortho).



Elle se combine aux alcalis et donne des sels jaunes.

ALDÉHYDE MÉTOXYBENZOÏQUE

On l'obtient en traitant l'aldéhyde métamidobenzoïque par l'acide azoteux.

Elle est assez soluble dans l'eau chaude et cristallise en aiguilles fusibles à 104°; elle est insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Le perchlorure de fer colore faiblement sa solution en violet. L'acétate neutre de plomb la précipite (différence avec l'aldéhyde para).

Traitée à froid par 5 p. d'acide nitrique de densité 1,40, ou à l'ébullition par 10 p. d'acide nitrique de densité 1,40, elle fournit deux dérivés nitrés; l'un en ortho, fusible à 166°, dont le dérivé méthylé fond à 82°; l'autre en para, fondant à 128°, et dont le dérivé méthylé fond à 107°; l'ortho est plus soluble dans l'eau, mais moins soluble dans la benzine et le chloroforme.

En méthylant l'aldéhyde métoxybenzoïque par la potasse et l'iodure de méthyle, on obtient une huile volatile avec la vapeur d'eau et bouillant à 230°, presque insoluble dans l'eau, et qui fournit par l'acide nitrique trois dérivés nitrés fusibles à 107°, à 82° et à 98°, qu'on peut séparer par le chloroforme ou la benzine, puis deux dérivés binitrés, l'un soluble dans l'eau et fondant à 110°, l'autre insoluble et fusible à 153°.

ACIDE SALICYLIQUE

On le prépare par le procédé de Kolbe (1), action de l'acide carbonique sur le phénate de soude.

Dans une lessive de soude concentrée, de titre connu, on dissout la quantité nécessaire de phénol pour former le phénate de soude $C_6H_5O_2Na$, et on évapore la solution dans un vase de fer plat, en écrasant au fur et à mesure la masse sèche pour la réduire en poudre. Celle-ci, qui est très hygroscopique, est introduite dans une cornue en métal chauffée lentement à 100°, en y faisant alors passer un courant assez vif d'acide carbonique préalablement chauffé; on laisse la température monter progressivement à 180°. Il distille à ce moment du phénol; on monte à 200°; et au bout de 3 à 6 heures, quand il ne distille plus de

(1) Brevet allemand n° 426, du 3 juillet 1877.

phénol, on arrête l'opération. La masse grise est reprise par l'eau, soumise à une précipitation fractionnée pour enlever la résine et la matière colorante; enfin on ajoute un excès d'acide sulfurique; on lave et on essore les cristaux, et on les purifie par une distillation dans la vapeur surchauffée ou par des cristallisations (1).

D'après Hentschel (2), on peut obtenir l'acide salicylique en partant du carbonate de phényle (préparé avec l'oxychlorure de carbone et le phénate de soude), qu'on chauffe à 200° dans un courant de gaz indifférent avec de la soude, de l'alcoolate ou du méthylate de soude. Il distille, suivant les cas, du phénol, du phénéthol ou de l'anisol, et on retire l'acide salicylique du résidu, comme il est dit plus haut.

La société Schering (3) prépare l'acide salicylique en chauffant 6 heures à 160-170° un mélange de 50% carbonate de phényle avec 54% de phénate de soude et agitant fréquemment.

La maison Hofman et Schötensack de Ludwigshafen (4) a breveté l'action du gaz phosgène (oxychlorure de carbone) sur le phénate de soude avec excès d'alcali.

Enfin, R. Schmidt (5) a breveté l'action de l'acide carbonique à froid sur le phénate de soude; il se forme un carbonate de phényle et de sodium qui chauffé ensuite à 120-140°, se transforme en salicylate de soude. On peut employer l'acide carbonique sous pression ou solide en se servant d'autoclaves.

Brevet allemand 38742, du 30 mai 1886, aux successeurs du Dr von HEYDEN
— Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'acide salicylique, des acides salicyliques substitués et homologues des acides indiqués.

Le procédé indiqué dans le brevet principal 29939 peut être simplifié, et les deux opérations réunies en une seule; pour cela l'on introduit l'acide carbonique sous pression dans le mélange chauffé à 120-145°, qu'il faut avoir soin de ne pas dépasser, sans quoi il distille du phénol et on tombe dans le procédé de Kolbe.

Les dérivés substitués et homologues du phénol se comportent comme lui et donnent des acides salicyliques substitués ou des homologues.

(1) On sait qu'avec la potasse dans les mêmes conditions on a l'acide paroxybenzoïque : celui-ci est l'objet du brevet suivant :

Brevet allemand 48356, du 14 novembre 1888, aux successeurs du Dr von HEYDEN. — Procédé de préparation de l'acide paroxybenzoïque.

Le procédé ordinaire de préparation de l'acide paroxybenzoïque consiste à chauffer le salicylate de potasse à 210°, ou à faire agir l'acide carbonique sur le phénate de potasse à 200-220°; dans ces conditions, il se sépare du phénol et il reste du paroxybenzoate de potasse basique.

Cette perte est évitée si l'on effectue la réaction sous pression, en chauffant les sels en autoclave à 180° ou au-dessus et y faisant arriver l'acide carbonique sous pression ; le sel est redissous dans l'eau et traité par un acide minéral; l'acide paroxybenzoïque se précipite.

(2) Brevet allemand 24151, du 3 janvier 1883 et addition 27609 du 30 juin 1883.

(3) Brevet allemand 28983, du 14 octobre 1883.

(4) Brevet allemand 30172, du 2 février 1884.

(5) Brevet allemand 29939, du 24 juin 1884 à Schmitt, cédé à von Heyden, 1^{re} addition 33635 du 10 mai 1885 et 2^e addition 38742 du 30 mai 1886.

L'acide salicylique se dissout dans 1.800 p. d'eau à 18° et dans 20 p. d'eau bouillante, dans 3 p. d'alcool, dans 60 p. de glycérine, dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le pétrole; il est insoluble dans le sulfure de carbone, il cristallise en aiguilles ou en prismes à 4 pans. Il fond à 158° et se décompose partiellement à plus haute température; chauffé avec de l'eau à 220° ou avec des acides à 150°, il se décompose en acide carbonique et en phénol. Par l'eau de brome, il donne le bromure de tribromophénol. Le perchlorure de fer donne une belle coloration violette, même en présence d'acide acétique, d'alcool ou de glycérine.

Chaudé avec 3 p. d'acide sulfurique à 120°, il se transforme (1) en un mélange de deux acides sulfosalicyliques isomériques; en les traitant par leur poids d'acide nitrique de densité 1,35 pendant 30 à 36 heures à 40-50°, on obtient un mélange d'acides nitrés qu'on traite ensuite par le brome en solution aqueuse ou sulfo-carbonique. On obtient ainsi des acides bromonitrosalicyliques qu'on sépare par l'alcool ou par cristallisation des sels de chaux, et qui sont tinctoriaux. D'autre part, on obtient en nitrant l'acide monobromosalicylique dissous dans l'eau un acide jaune pâle, détonant (jaune de salicyle A), dont le sel de soude (jaune de salicyle B) est jaune, détonant, soluble dans l'eau; l'acide chlorhydrique en précipite l'acide, la soude en excès précipite le sel de soude qui se redissout à l'ébullition, la poudre de zinc donne une coloration brune; ce produit teint en jaune la laine et la soie dans un bain acide : il n'est plus employé.

En faisant agir l'acide nitrique sur l'acide bromosulfosalicylique, on a préparé l'orangé de salicyle qui n'est plus dans le commerce; c'était le sel de soude de l'acide dinitrobromosalicylique, poudre orange détonante, soluble dans l'eau et l'alcool, donnant par l'acide chlorhydrique un précipité blanc et teignant en bain acide la laine en orange.

Brevet allemand 48491, du 13 novembre 1888, à la fabrique de couleurs F. BAYER ET C°. — Procédé de préparation de couleurs nitrosées vertes.

L'acide nitrososalicylique avec le perchlorure de fer, teint la laine en vert solide à l'air et à la lumière, et, si la laine est chromée, résistant au savonnage.

On dissout 10^{kg} de salicylate de soude dans 500^{lit} d'eau, on ajoute la quantité théorique de nitrite de soude, soit environ 5^{kg}, et on verse lentement de l'acide acétique jusqu'à ce que la liqueur soit acide; au bout de 12 heures de repos, on mélange à la solution jaune environ 7^{kg},500 de perchlorure de fer commercial, et on laisse digérer jusqu'à ce que le précipité soit devenu vert foncé; on recueille la couleur formée sur un filtre.

La thérapeutique utilise aujourd'hui, sous le nom de salol et de bétol, les salicylates de phényle et de β-naphtyle, qui se préparent d'après les brevets suivants :

Brevet allemand 39184, du 11 août 1886, à la fabrique chimique HOFMANN ET SCHOETENSACK. — Procédé de préparation du salol.

Un mélange de 58^{kg} de phénate de soude et 80^{kg} de salicylate de soude pulvérisés est soumis à l'action du gaz chloroxycarbonique dans un vase muni d'un agitateur: la réaction est vive; on extrait le salol par distillation à la vapeur d'eau.

(1) Brevet allemand de Schering, n° 15117, du 10 décembre 1880 et addition 15889 du 18 mars 1881.

On peut aussi soumettre le phénate de soude, chauffé à 150-180°, à l'action du gaz chloroxycarbonique, et extraire le salol par distillation à la vapeur.

Ajoutons ici que le salol traité à froid par l'acide nitrique, de densité 1,50, donne un nitrosalol en aiguilles soyeuses peu solubles dans l'alcool et fusibles à 150°. Le bromosalol fond à 98°,5.

Brevet allemand 38973, du 23 avril 1886, à M. NENCKI, et aux successeurs du Dr F. von HEYDEN. — Procédé pour la préparation des éthers salicyliques des phénols et naphtols, dénommés salols.

Les acides gras et aromatiques, chauffés avec les phénols avec ou sans déshydrazants, donnent des acétones; mais avec l'oxychlorure de phosphore, il se forme des éthers. Par exemple, l'acide salicylique et le phénol, mélangés à molécules égales et chauffés à 120-130° avec 1/2 molécule d'oxychlorure de phosphore, donnent le salol, fusible à 43° :



La résorcine donne dans ces conditions



insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, fondant à 111°.

Le salicylate d' α -naphtol fond à 83°, celui du β -naphtol à 95° (1).

Les alcalis et certains ferment dédoublent ces éthers en leurs composants.

Le rendement est bien meilleur quand on remplace l'acide salicylique par le salicylate monosodique et le phénol par le phénate de soude; il se forme alors du métaphosphate de soude et du chlorure de sodium.

On peut aussi faire réagir 1 molécule de perchlorure de phosphore sur une d'acide salicylique, ajouter 2 molécules d'acide salicylique et 3 de phénol, ou mélanger directement 1 molécule de perchlorure de phosphore, 3 d'acide salicylique et 3 de phénol.

On peut encore simplifier l'opération en se servant du mélange brut de la préparation de l'acide salicylique, qui renferme le salicylate disodique et le phénol libre.

Brevet allemand 43713, du 22 juillet 1887, addition au brevet 38973, à MM. von NENCKI et les successeurs de F. von HEYDEN. — Perfectionnement dans le procédé de préparation des salols.

Dans le brevet 38973, nous avons indiqué la préparation des salols par le traitement de l'acide salicylique et du phénol, ou du salicylate et du phénate de soude, par le perchlorure ou l'oxychlorure de phosphore.

On peut remplacer ces derniers composés par le trichlorure de phosphore, le chlorure de sulfuryle, ou encore par les sulfates acides ou polyacides des alcalis.

On peut aussi opérer en présence d'un dissolvant neutre, benzine, toluène, pétrole lourd, etc.

On peut remplacer l'acide salicylique par d'autres acides α -oxynaphtoïques, ortho et para-nitrosalicyliques, résorcinecarbonique, et, en place de phénol, prendre d'autres corps de nature phénolique, résorcine, pyrogallol, thymol, nitrophénol, α et β -naphtol, dioxynaphthaline, essence de gaultheria, salol lui-même; le disalicylate de résorcine $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2.\text{C}^6\text{H}^4\text{OH})_2$, se prépare en fondant 1 molécule de résorcine, 2 molécules d'acide salicylique, et de l'oxychlorure de phosphore à 120°;

(1) Ce composé est utilisé en thérapeutique sous le nom de bétol.

la masse vitreuse est recristallisée dans l'alcool; pour le monosalicylate, on ne prend que 1 molécule d'acide salicylique, et il convient de diluer avec du toluène; généralement il se forme en même temps un peu de disalicylate; on les sépare par l'alcool ou le toluène. Le disalol $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$, se forme, soit en chauffant le salol avec l'acide salicylique et l'oxychlorure de phosphore, ou bien avec 2 molécules d'acide salicylique pour une de phénol; le produit liquide est lavé avec une solution de carbonate de soude et dissous dans l'alcool chaud, d'où il se sépare par le refroidissement; il est liquide, ainsi que le salicylate de thymol; le dérivé analogue, gaultheriasalol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$, s'obtient avec 2 ou 4 molécules de salicylate de soude, 2 molécules d'essence de gaultheria (salicylate de méthyle), de la benzine et 1 molécule d'oxychlorure de phosphore; on chauffe au réfrigérant ascendant, puis on lave au carbonate de soude, on distille la benzine et on fait cristalliser dans l'alcool.

Voici les points de fusion des dérivés cités dans le brevet :

Salol, salicylate du phénol	43°
Salicylate de l' α -naphtol	83
— du β -naphtol (bétol)	95
Monosalicylate de résorcine	141
Disalicylate —	111
Gaultheriasalol	86
Monosalicylate de l'acide pyrogallique	41
α -oxynaphtoate du phénol	96
Orthonitrosalicylate — O H en 2. Az O ²⁻ en 3	102
Paranitrosalicylate — Az O ²⁻ en 5	152
Salicylate du paranitrophénol	148
α -oxynaphtoate du β -naphtol	138
Salicylate de la β -naphthohydroquinone	137
Résorcine-carbonate du phénol	146

Tous ces composés peuvent être utilisés comme médicaments.

Brevet allemand 46756, du 29 avril 1888, 2^e addition au brevet 38973, à M. von NENCKI et les successeurs du Dr F. von HEYDEN. — Perfectionnement dans le procédé de préparation des salols.

On peut remplacer le phénol par les crésylols, le thiophénol et la monométhyl-résorcine, et l'acide salicylique par les acides paroxybenzoïque, paraméthoxy ou éthoxybenzoïque ou crésotique.

Le brevet mentionne les éthers suivants avec leur point de fusion :

Salicylate d'orthocrésylo, tables épaisses fondant à	34-35°
— de métacrésylo, écailles	73-74
— de paracrésylo, —	39-40
Orthocrésotate du phénol, aiguilles	48
— d'orthocrésylo, —	88
— de métacrésylo	57
— de paracrésylo, cristallise après long temps	29
Métacrésotate de phénol, écailles	47
— d'orthocrésylo, —	48
— de métacrésylo, prismes courts	68
— de paracrésylo, longues aiguilles	79
Paracrésotate de phénol, aiguilles	92-93
— d'orthocrésylo, cristallise après long temps	34
— de métacrésylo, aiguilles	63
— de paracrésylo, gros prismes pyramidés	74-75
Salicylate du crésylo brut de goudron, pâteux	"

Crésotate brut de goudron et phénol,	pâteux	77
— et crésyloï brut, —	—	77
Salicylate de méthylrésorcine, pyramidé.	68
Paroxybenzoate de phénol		176
Anisate de phénol		75-76
Paraéthoxybenzoate de phénol		110
Salicylate de galacol		65
— de thiophénol, O.H.C ⁶ H ⁴ .CO.S.C ⁶ H ⁵		52

Les acides crésotiques avaient les points de fusion : ortho, 163°, méta, 173°, para, 151°; le groupe CO²H étant en ortho.

ACIDE GALLIQUE

On l'extract des noix de galles qu'on expose entières à une température de 20 à 25° pendant un mois en les humectant de temps en temps; elles sont alors couvertes de moisissures et transformées en bouillie. On les exprime et on épouse le résidu par l'eau bouillante qui laisse cristalliser par refroidissement l'acide gallique; on le purifie par des cristallisations en présence de noir animal.

Il se dissout dans 100 p. d'eau froide et 3 p. d'eau bouillante; il sert comme matière première de la céruléine.

Galloflavine. — Cette couleur a été découverte en 1886 par M. Bohn, et brevetée par la fabrique badoise sous le n° 37934, du 20 avril 1886, avec le titre suivant : « Procédé de préparation d'une nouvelle couleur jaune, la galloflavine, par l'acide gallique ».

L'invention a pour but la préparation d'une couleur jaune qui se fixe sur les tissus mordancés à la manière de l'alizarine, et qui se forme par l'action de l'air ou de l'oxygène sur les solutions alcalines de l'acide gallique. La quantité d'alcali a une grande importance : si on emploie plus d'alcali caustique qu'il n'en faut pour saturer les hydroxyles de l'acide, on a un composé brun bien connu; si l'on en emploie moins, ou qu'on opère avec les carbonates alcalins, les solutions prennent au contact de l'air une couleur caractéristique, et en opérant avec soin on peut isoler, parmi les produits formés, la nouvelle couleur en quantité considérable et à l'état pur. Les meilleurs résultats s'obtiennent avec 2 à 3 molécules d'hydrate de potasse ou de soude pour 1 molécule d'acide gallique en solution dans l'alcool faible et à basse température.

Par exemple on dissout 5 p. d'acide gallique dans 80 p. d'alcool à 96° et 100 p. d'eau; on refroidit à 5-10° et on ajoute peu à peu en agitant, 17 p. de lessive de potasse à 30° B.; puis on expose à l'air en ayant soin de ne pas dépasser 10°, soit en faisant passer un courant d'air énergique à travers le liquide, soit en exposant celui-ci au contact de l'air en couche mince, ce qui nécessite un appareil convenable ou un dispositif d'agitateur pour renouveler constamment les surfaces.

Les progrès de l'opération deviennent manifestes par la couleur olive ou brun véritable qui se développe dans le liquide, et par la formation progressive d'un dépôt cristallin, qui est le sel de potasse de la nouvelle couleur.

De temps en temps, on prélève une tâte qu'on filtre; la liqueur filtrée est agitée à l'air et on observe s'il se forme au bout d'un moment un dépôt cristallin insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Quand il ne s'en forme plus, on arrête l'opération, pour ne pas détruire le composé formé, on filtre rapidement, on presse le résidu et on le redissout dans l'eau chaude; on sursature vers 50° par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on fait bouillir jusqu'à ce que l'acide coloré se soit transformé en lamelles cristallines jaune véritable clair, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau chaude.

On peut aussi, au lieu de séparer le sel de potasse, traiter tout le produit oxydé, chauffé à l'abri de l'air, par un acide, et séparer la couleur.

L'addition d'alcool spécifiée dans la formule n'est pas indispensable, cependant elle facilite la séparation du sel de potasse peu soluble dans l'alcool faible, et par suite retarde son oxydation ultérieure; en outre elle facilite la surveillance de l'opération par ce fait que la couleur moins soluble se sépare du liquide et rend manifeste la marche de l'oxydation.

La galloflavine, très voisine de l'acide ellagique, s'en distingue en ce qu'elle ne donne pas par l'acide nitreux la coloration rouge caractéristique de ce dernier.

Elle teint les mordants d'alumine en jaune verdâtre, qui passe au jaune pur par passage en sel d'étain.

La laque jaune de chrome est remarquable par sa solidité toute particulière au savon, à la lumière et à l'air.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation d'une nouvelle couleur jaune (galloflavine) par l'action ménagée de l'air ou de l'oxygène sur les solutions alcalines d'acide gallique renfermant un excès de carbonate de potasse ou de soude, ou une quantité de soude ou de potasse insuffisante pour saturer les hydroxyles de l'acide gallique;

2^e Emploi de l'alcool pour séparer et isoler le sel alcalin de la galloflavine des produits accessoires.

La couleur a été étudiée par Graebe et Bohn; elle a pour formule probable $C_{13}H_8O^2$, ce qui en ferait un dérivé du diphenylméthane, voisin de l'euxanthone. Par la chaleur, elle se carbonise sans fondre; elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther, encore moins dans l'eau; ses solutions alcalines sont jaunes et brûlissent rapidement à l'air; elle se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré et se précipite par l'eau; sa solution sulfurique devient vert sale, puis rouge par l'acide nitrique. Elle réduit le nitrate d'argent, surtout en présence des alcalis, et transforme en indigo l'acide orthonitrophénylpropiolique. Les agents réducteurs n'ont pas donné de réaction nette.

Le sel de potasse a pour formule $C_{13}H_4O^2K^2$, séché à 100°.

L'anhydride acétique et l'acétate de soude le transforment en un dérivé acétylé, probablement tétracétylé, très soluble dans l'acide acétique, le chloroforme, la benzine chaude, moins dans l'alcool et l'éther, et insoluble dans les carbonates alcalins; il fond à 230°.

Le chlorure de chloracétyle à 105-110° la transforme en tétrachloracétogalloflavine fusible à 210-212°, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, assez soluble dans l'acide et l'éther acétiques.

STYROGALLOL.

Le styrogallol, qui offre également certains caractères voisins de ceux de l'alizarine, se prépare d'après le brevet 40375, du 24 octobre 1886, de Em. Jacobsen, cédé à la fabrique badoise : procédé pour préparer une couleur appelée styrogallol par l'acide gallique ou le tannin.

On chauffe par exemple 10 p. d'acide cinnamique et 17 p. d'acide gallique ou de tannin avec 150 p. d'acide sulfurique concentré à 45-55° au bain-marie pendant 2 à 3 heures. Le produit orangé rouge foncé est versé dans un grand excès

d'eau froide; il se précipite une poudre vert pâle qu'on lave à l'eau bouillante acidulée d'acide acétique. Le rendement est de 90-92 p. 100.

Le produit est insoluble dans la plupart des dissolvants neutres, peu soluble dans l'alcool bouillant, l'acide acétique et l'aniline, ne fond pas encore à 360°, et se sublime presque sans décomposition en aiguilles oranges. La potasse et l'ammoniaque le dissolvent en vert, passant à chaud au bleu, puis au rouge; l'acide sulfurique le dissout en orange.

L'anhydride acétique donne un dérivé triacétylé cristallisé en aiguilles.

L'acide sulfurique fumant le transforme à chaud en un dérivé sulfoconjugué jaune, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud, qui teint la laine en jaune.

Le styrogallop teint, d'une manière semblable à la nitroalizarine, les tissus mordancés en brun jaune à brun noir: ces nuances résistent au savon.

Il ne paraît pas avoir reçu d'application industrielle.

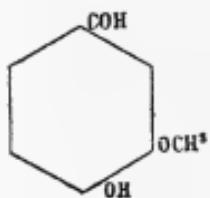
ALDÉHYDE PROTOCATÉCHIQUE

L'aldéhyde protocatéchique se prépare aisément en chauffant 5 à 6 heures au réfrigérant ascendant une solution de 10 p. de pyrocatechine dans 600 p. de soude à 16 p. 100 et 100 p. de chloroforme; on acidule par l'acide chlorhydrique, on filtre pour séparer la résine, on épouse par l'éther qu'on agite avec une solution de bisulfite de soude; en acidulant et agitant avec l'éther, on extrait l'aldéhyde qu'on fait cristalliser dans le toluène.

Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peine dans le toluène chaud et tout à fait à froid. Elle fond à 150°. Elle donne avec le perchlorure de fer une coloration verte qui passe au violet, puis au rouge par le carbonate de soude. Les hydroxyles sont en 3 et 4 par rapport à COH.

VANILLINE

La vanilline est l'aldéhyde paroxymétaméthoxybenzoïque ou méthylprotocatéchique.



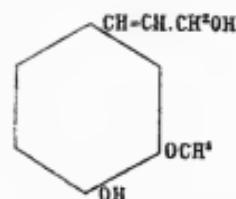
Elle constitue le principe aromatique de la vanille.

On peut l'extraire des gousses de vanille par le procédé suivant; on épouse 30 à 50% de vanille coupée en petits fragments par un litre et demi d'éther, puis par 1 litre, puis par 600%. Ces liquides éthérés sont distillés de sorte qu'il ne reste plus que 150 à 200%, qu'on agite avec un mélange de 100% d'eau et 100% de bisulfite de soude saturé, lequel s'empare de la vanilline; on décante et on agite encore l'éther avec 100% de même mélange. Ces solutions de bisulfite sont agi-

tées avec de l'éther, puis on ajoute un petit excès d'acide sulfurique dilué (3 volumes pour 5 volumes d'eau). On chasse l'acide sulfureux par un courant de vapeur d'eau et on agite avec 1/2 litre d'éther en trois fois pour extraire la vanilline. Ce dernier abandonne la vanilline par évaporation; la vanille en renferme de 1 1/2 à 2 1/2 p. 100.

La vanilline se prépare synthétiquement par diverses méthodes : 1^e par la coniférine (¹) extraite de la sève descendante des bois résineux; pendant la belle saison, en abattant les arbres, on les ébrancher et on les écorcer; on râcle immédiatement avec une lame d'acier le tronc mis à nu pour rassembler le cambium qu'on ramasse avec une éponge. Un arbre moyen donne de 4 à 5 litres, quelquefois jusqu'à 8 litres de jus, essentiellement altérable, aussi le fait-on bouillir aussitôt pour coaguler l'albumine, pendant 1/4 d'heure; on filtre bouillant, puis on évapore au 5^e. Par le refroidissement, la coniférine se dépose en petits cristaux qu'on égoutte et qu'on laisse sécher. Un litre de suc en donne de 8 à 10^{gr.}.

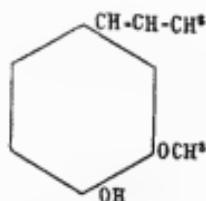
Cette coniférine est le glucoside de l'alcool coniférylique.



On l'oxyde directement par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique ou par le permanganate de potasse; on extrait la vanilline à l'éther et au bisulfite de soude.

On peut aussi transformer la coniférine en glucovanilline (brevet Haarmann et Reinier n° 27992, du 28 août 1883).

2^e *Par l'essence de girofle.* — Celle-ci est principalement formée d'un dérivé qu'on pourrait appeler le carbure de l'alcool coniférylique, l'eugénol qui est la paroxyméthoxyisoallylbenzine :



avec une petite quantité d'un hydrocarbure qui est insoluble dans les alcalis et que l'on sépare en dissolvant l'essence dans 3 volumes d'éther et agitant avec la potasse; en traitant par un acide la liqueur alcaline et ajoutant de l'éther, l'eugénol passe dans l'éther et reste quand on distille celui-ci, sous forme d'une huile qu'on lave, qu'on sèche et qu'on rectifie. C'est un liquide très réfringent

(1) Brevet Haarmann, n° 576, du 13 juillet 1877.

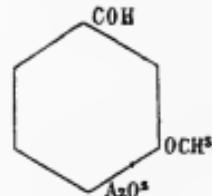
bouillant à 247°, et dont la densité à 0° est de 1,078; il est à peine soluble dans l'eau et cette solution se colore en bleu par le perchlorure de fer.

L'eugénol ainsi obtenu est chauffé deux heures au réfrigérant ascendant avec les 2/3 de son poids d'anhydride acétique; il se transforme en acétyleugénol fusible à 30° qu'on délaye dans plusieurs fois son poids d'eau; on chauffe doucement en ajoutant peu à peu du permanganate de potasse, on filtre, on sature par la soude, on concentre et on extrait le dérivé acétylé de la vanilline formée par l'éther et le bisulfite; en le décomposant par la potasse, on a la vanilline qu'on purifie comme plus haut; on peut aussi préparer l'acétyleugénol par le chlorure d'acétyle, ce procédé est plus économique (1).

On peut rattacher à ce procédé celui de Meissner (brevet allemand 47107, du 4 décembre 1880) qui part de l'acide α -homovanillique acétylé, produit d'oxydation de l'acétyleugénol, et qui, oxydé lui-même, donne de la vanilline. L'acide α -homovanillique serait l'acide paroxymétaméthoxycinnamique; il diffère de l'eugénol en ce que, dans la chaîne latérale allylique le groupe CH_3 est remplacé par un groupe CO_2H .

3° Par le gaiacol qui est la méthylpyrocatechine et qui, soumis à l'action du chloroforme et de la potasse alcoolique, donne la vanilline.

4° Par l'aldéhyde métanitrobenzoïque (2) qu'on transforme par réduction en aldéhyde amidobenzoïque, puis par l'acide nitreux en aldéhyde oxybenzoïque; celle-ci est méthylée, puis nitrée (ou inversement), on obtient entre autres produits une aldéhyde fusible à 98°



qu'un traitement par les réducteurs puis par l'acide nitreux transforme en vanilline. Ce résultat n'a pas été confirmé par les recherches de Tiemann et Ludwig, et, d'après Ulrich, le groupe AzO_2 serait non pas en para, mais en méta; il faudrait passer par le métaméthoxycinnamate de méthyle qui donne alors un dérivé paranitré fusible à 163°; celui-ci, par saponification et oxydation, donne l'aldéhyde de la formule indiquée, fusible à 62° et non à 98°, et dont il est possible d'obtenir la vanilline (3).

Brevet allemand 37075, du 31 mars 1886, à LUDWIG LANDSBERG, cédé à HAARMANN ET REIMER. — Procédé de préparation de l'aldéhyde métachloropara-nitrobenzoïque et par celle-ci, de l'aldéhyde métaméthoxyparanitrobenzoïque, dans le but de préparer la vanilline.

Le métachloroparannitrotoluène est transformé en chlorure ou bromure de benzyle

(1) Brevet anglais de Tiemann, n° 1661, du 20 avril 1876.

(2) Brevet de Meister, Lucius et Brüning, n° 18016, du 20 septembre 1881 et addition 20116 du 24 février 1882.

(3) Brevet allemand 32914, du 27 novembre 1884.

métachloroparanitré, qu'on traite par le nitrate de cuivre ou de plomb à l'ébullition pour avoir cette aldéhyde; l'aldéhyde avec l'alcool méthylique et la potasse, donne le produit métaméthoxyparanitré, ou avec les alcalis libres ou carbonatés le produit hydroxylé que l'on peut méthylérer ensuite.

Scheidel (brevet allemand n° 33829 du 17 janvier 1885) a proposé de la préparer par l'olivine, résine de l'olivier.

Enfin, nous signalerons un brevet allemand d'Eugelsing (n° 26432, du 25 août 1883), sur la préparation de la vanilline par des dérivés nitrés de l'anthraquinone.

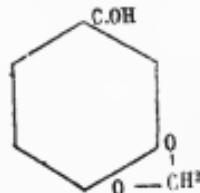
La vanilline cristallise en aiguilles fusibles à 80°, solubles dans 90 p. d'eau à 44° et dans 20 p. d'eau à 75°; elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Elle se combine aux bases, les sels sont cristallisés et en général solubles.

Elle se fabrique aujourd'hui en quantité notable pour la parfumerie et la confiserie, pour remplacer la vanille; son mélange avec l'aldéhyde benzoïque rappelle l'odeur de l'héliotrope.

PIPÉRONAL

Le pipéronal est l'aldéhyde méthylèneprotocatéchique :



on l'obtient par oxydation de l'acide pipérique, lequel renferme un groupe valérique à la place du groupe COOH de la formule précédente qui en dérive par oxydation.

Il se dissout dans 500 p. d'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, fond à 37° et bout à 263°. Il est utilisé en parfumerie.

XYLÈNE ET HOMOLOGUES

Les carbures de formule C_8H^{10} sont au nombre de quatre, l'éthylbenzine et les xylènes ou diméthylbenzines ortho, méta et para.

L'éthylbenzine se prépare aisément par l'action du chlorure d'éthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, c'est un liquide incolore de densité 0,8664 à 22° et bouillant à 223°.

L'acide nitrique donne un mélange de deux isomères, l'un para de densité 1,124 à 25° et bouillant à 245°; il donne par réduction un dérivé amidé bouillant à 214°, dont la combinaison acétylée fond à 94° et bout à 317°; l'autre produit nitré, probablement ortho, a une densité de 1,126 à 24° et bout à 227°; l'amidoéthylbenzine correspondante bout à 218° et donne un composé acétylé bouillant à 303°.

En chauffant à 260° l'aniline avec du chlorure de zinc et de l'alcool, on obtient l'amidoparaéthylbenzine décrite plus haut. De même, l'alcool, le phénol et le chlorure de zinc donnent l'éthylphénol et l'éthylphénoléthol.

Orthoxylène. — Liquide bouillant à 141-142°; par oxydation avec le permanganate, il donne de l'acide phtalique; l'acide chromique en liqueur acide le détruit. L'acide sulfurique à 66° l'attaque en donnant un acide sulfoconjugué dont le chlorure fond à 52° et l'amide à 144°. C'est lui qui se forme surtout par l'action du chlorure de méthyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium.

Métaxylène. — Liquide de densité 0,867 et bouillant à 139°; par oxydation donne de l'acide isophthalique; l'acide sulfurique le transforme en deux acides sulfoconjugués, dont les chlorures sont l'un liquide (β), l'autre α fondant à 34°; les amides correspondantes fondent l' α à 137°, la β à 96°.

Paraxylène. — Liquide de densité 0,862 et bouillant à 137°, se solidifiant par le froid et fondant alors à 13°. L'acide sulfurique à 66° ne l'attaque pas; l'acide sulfurique fumant donne un dérivé sulfoconjugué, dont le chlorure fond à 26° et l'amide à 148°.

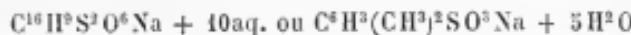
Préparation. — Les trois xylènes se trouvent dans le goudron de houille et s'extraient par fractionnement entre 138 et 141°; le mélange ainsi obtenu renferme environ 10 à 25 p. 100 d'ortho, 20 de para et le restant de méta.

On peut isoler le métaxylène en faisant bouillir le mélange avec de l'acide nitrique de densité 1,40 dilué de 2 volumes d'eau qui attaque à peine le métaxylène et transforme ses isomères en acides toluiques; on distille ensuite avec la vapeur d'eau, on lave à la potasse et à l'eau, on séche et on purifie par distillation fractionnée.

Pour extraire le paraxylène, on peut se baser sur l'action de l'acide sulfurique à 66° qui dissout l'ortho et le méta en les transformant en acides sulfoconjugués, et, même à chaud, ne dissout que des traces de para (t); le résidu est alors traité par l'acide sulfurique modérément fumant et à une douce chaleur, le paraxylène se dissout et laisse un carbure saturé de densité 0,741 et bouillant à 150° et un peu de dixylyle bouillant à 293°.

On sature tous ces acides par la chaux pour séparer l'excès d'acide sulfurique.

Le premier, celui qui renferme l'ortho et le métaxylène, est transformé en sel de soude et soumis à la cristallisation fractionnée; il cristallise d'abord le sel de soude de l'acide orthoxylène sulfureux.



et l'eau mère renferme les deux sels métas.

Tous ces acides sulfoconjugués régénèrent les carbures en les chauffant avec l'acide chlorhydrique à 193° sous pression.

C'est par un procédé analogue que l'on analyse le mélange des trois carbures, d'après J. Levinstein (2). On traite 100° du xylène brut, dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant, par 40° d'acide nitrique de densité 1,40 et 60° d'eau pendant 1/2 heure environ jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; on sépare les deux couches, on lave le carbure à la soude et on le distille dans la vapeur d'eau; on mesure le mélange de métaxylène et de carbure saturé qu'on agite pendant 1/2 heure avec 1/2 volume d'acide sulfurique; par une nouvelle lecture, on a la proportion du carbure saturé et par différence le métaxylène. D'autre part, on agite 100° du xylène brut avec 120° d'acide sulfurique concentré pendant 1/2 heure en refroidissant: l'ortho et le métaxylène se dissolvent; on recommence une nouvelle agitation avec de l'acide neuf jusqu'à ce que celui-ci n'augmente plus de volume et qu'il reste incolore. On lit alors le volume du paraxylène mélangé du carbure saturé, puis on agite avec son volume d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride; le paraxylène passe en dissolution et s'obtient par différence avec le volume précédent.

Enfin, l'orthoxylène s'obtient par différence.

Ces résultats ont été discutés par Reuter (3) qui n'admet pas leur exactitude.

NITROXYLÈNES

La théorie prévoit six nitroxylènes.

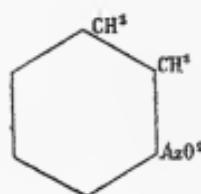
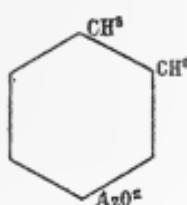
Si l'on traite l'orthoxylène par 8 à 10 parties d'acide nitrique fumant, on obtient surtout le dérivé paranitré. Au contraire, si pour 1 p. de xylène, on prend 1 p. d'acide nitrique à 44° B. et 2 p. d'acide sulfurique à 66° B., on

(1) De nouvelles expériences de M. Nöting ont montré que cette insolubilité n'est pas si parfaite qu'on le croyait et qu'à la longue le paraxylène se dissout à froid dans l'acide sulfurique en se sulfoconjuguant.

(2) *Journ. Soc. Chim. ind.*, 1884, III, p. 77; *Berichte*, 1884, p. 444.

(3) *Berichte*, 1884, p. 2028.

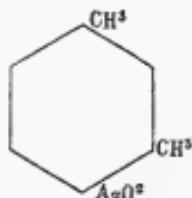
obtient environ 1/3 de para et 2/3 de méta. En refroidissant le mélange, on fait cristalliser le para.



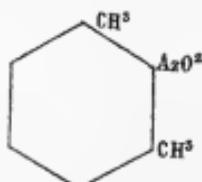
Le para est à peine soluble dans l'alcool refroidi; il fond à 29° et distille sans décomposition dans le vide, et, d'autre part, en se décomposant un peu à la pression ordinaire vers 258°. Sa densité à 30° est de 1,139.

Le dérivé méta est liquide et bout à 230° : c'est un dérivé 1.2.3.

Le métaxylène traité par l'acide nitrique fumant et froid donne principalement un dérivé para :



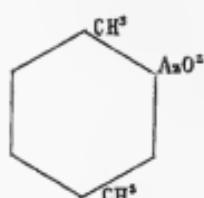
qui est liquide et bout à 238°; il fond à + 2°, sa densité à 17° est de 1,135; on le sépare par distillation fractionnée du dérivé ortho



qui est liquide, bout à 225° et a pour densité 1,112 à 15°.

Le métanitrométaxylène s'obtient indirectement; il fond à 73° et bout à 263°.

Enfin le paraxylène traité par l'acide nitrique donne une huile un peu jaune, de densité 1,132 à 15° et bouillant à 239°.



Préparation. — Le xylène est très difficile à nitrer tout seul; on ne peut y arriver sans danger d'explosion qu'en le mélangeant avec du toluène, et séparant ensuite la xylidine des toluidines. La nitration se fait alors comme celle de la benzine.

XYLIDINES

L'orthoxylène donne deux xylidines correspondant aux deux dérivés nitrés. La para fond à 49° et bout à 226°; sa densité à 17° est de 1,075. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude et l'éther de pétrole, facilement dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure de chaux. Elle donne un chlorhydrate qui cristallise avec 1 molécule d'eau, en prismes très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'acide chlorhydrique. Le nitrate est anhydre et soluble dans 5 p. d'eau à 18° : le sulfate est aussi anhydre et se dissout dans 28 p. d'eau à 18°. Le dérivé acétylé de cette xylidine fond à 99°.

Le métamidotorthoxylène est liquide et bout à 223°; sa densité est de 0,991 à 15°. Son chlorhydrate contient 1 molécule d'eau et se dissout à 18° dans 9 p. d'eau; il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique, comme le précédent. Le nitrate se dissout à 18° dans 37 p. d'eau; l'oxalate et le sulfate neutres sont anhydres et peu solubles dans l'eau; le bisulfate ne se forme pas. Le dérivé acétylé fond à 134°.

Dérivés du métaxylène. — La paraxylidine est liquide et bout à 212°; sa densité est de 0,9184 à 25°. Son chlorhydrate est anhydre et peu soluble dans l'eau, ainsi que le nitrate. Le dérivé acétylé fond à 129°.

L'orthoxylidine est liquide et bout à 216°; le chlorhydrate cristallise avec 1/2 molécule d'eau et se dissout à 18° dans 10,4 p. d'eau; le nitrate est anhydre et soluble dans 43 p. d'eau; le sulfate neutre est anhydre et se dissocie à l'évaporation : le bisulfate cristallise avec 2 1/2 aq. et se dissout à 18° dans 4,7 p. d'eau. Le dérivé acétylé fond à 176°, 5.

La métaxyldine est liquide et bout à 222°; sa densité à 15° est de 0,972; le chlorhydrate est anhydre et précipité par l'acide chlorhydrique; le nitrate est soluble dans 22 p. d'eau. Le dérivé acétylé fond à 140°, 5.

Dérivé du paraxylène. — Cette base est liquide, bout à 215°, et a pour densité 0,980 à 15°. Elle est peu soluble dans l'eau froide. Ses sels sont partiellement décomposés par l'eau chaude; le chlorhydrate cristallise avec 1 molécule d'eau; le nitrate est peu soluble, ainsi que le sulfate. La base est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, et elle donne un dérivé acétylé fusible à 139°, 5.

Paramidoéthylbenzine. — On l'obtient en chauffant huit heures à 280° un mélange à molécules égales de chlorure de zinc, d'aniline et d'alcool éthylique; on reprend par l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès d'ammoniaque et on épouse par l'éther; ce dernier distillé, on fractionne le résidu; la fraction 210-220° est transformée en sulfate : celui de paramidoéthylbenzine est bien cristallisé et peu soluble. Le rendement est de 50 p. 100. La base fond à 5° et bout à 214°; son dérivé acétylé fond à 94°, 5.

Par le même procédé de condensation, phénol, alcool isobutylique et chlorure de zinc, la société par actions de Berlin obtient l'isobutylphénol (brevet 17311 du 10 juillet 1884), fondant à 98° et bouillant à 236-238°.

Préparation. — Le produit de la réduction du nitroxylène mélangé de nitro-

toluène s'obtient exactement comme l'aniline. On sépare ensuite les xylidines des toluidines par fractionnement dans le vide; et les xylidines sont employées telles qu'elles sortent de l'appareil, pour la préparation des dérivés azoïques.

Quelquefois cependant on les dissout dans l'acide chlorhydrique concentré en excès; il se sépare une bouillie cristalline de chlorhydrate, formée surtout de paramidométaxylène, dont la base bout alors de 212 à 214°. Des eaux mères on retire par la soude et la vapeur d'eau le mélange des autres bases.

De ce mélange, d'après Nölling, Witt et Forel (1), on peut extraire l'amido-paraxylène en le traitant à 80-100° par trois fois son poids d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride; en versant dans l'eau, il se sépare le dérivé sulfoconjugué de la métaxylidine, qui est à peine soluble dans l'eau; si l'on sature les eaux mères par la chaux et le carbonate de soude, on peut faire cristalliser le paraxylidinesulfite de soude peu soluble, d'où, par la distillation, à sec, on régénère la paraxylidine.

Brevet allemand 39947, du 19 septembre 1886, au Dr LEONHARD LIMPACH. — Procédé pour séparer la xylidine brute en ses isomères importants pour la fabrication des couleurs.

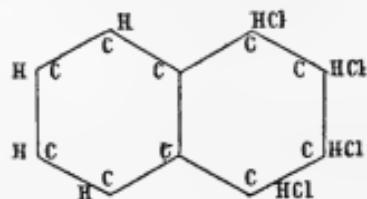
La métaxylidine $\text{CH}^3 - 1, \text{CH}^3 - 3, \text{AzH}^2 - 4$, donne avec l'acide acétique un sel bien cristallisé, les acétates de ses isomères étant incristallisables. Comme sa proportion dans la base brute est de 40 à 50 p. 100, on mélange 121^{er} de xylidine du commerce avec 30^{er} d'acide acétique cristallisable ou mieux additionné d'un peu d'eau, et on laisse cristalliser 24 heures; en essorant, on obtient les aiguilles d'acétate de métaxylidine pure.

Les eaux mères renferment encore une base utilisable, la paraxylidine $\text{CH}^3 = 1, \text{AzH}^2 = 2, \text{CH}^3 = 4$, dont le produit brut renferme 20 à 25 p. 100; on ajoute à ces eaux mères, pour 1 molécule de base, 1 molécule d'acide chlorhydrique aqueux et, au bout de quelques jours, on sépare le chlorhydrate cristallisé des eaux mères, qui renferment principalement les orthoxylidines.

Brevet allemand 56322, du 30 juin 1890 et français 208814, du 13 octobre 1890, de E. BÖRNSTEIN et S. KLEEMANN. — On sature la xylidine commerciale d'acide sulfureux et on essore: de la partie liquide on retire la paraxylidine par une courte ébullition avec l'eau: les cristaux sont traités par l'eau bouillante et par addition d'un acide à l'huile qui se sépare on a le sel de métaxylidine cristallisé, l'orthoxylidine restant dans les eaux mères.

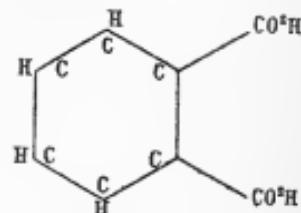
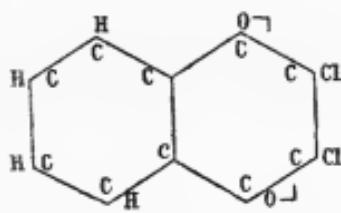
ACIDE PHTALIQUE

Des trois acides benzènedicarboniques, le dérivé ortho ou acide phthalique est le seul qui ait une application industrielle. Il a été découvert en 1836 par Laurent, qui le préparait en oxydant par l'acide nitrique le tétrachlorure de naphtaline, dont la constitution est :



(1) Brevet allemand de Witt, n° 34854, du 5 mai 1883.

On chauffe au bain d'air le tétrachlorure de naphtaline brut avec 4 à 5 p. d'acide nitrique ordinaire, dans des vases en grès plats, fermés par un couvercle de grès cimenté qui porte un tube amenant dans une bonbonne les vapeurs dégagées, formées d'acide nitrique et de dinitrodiechlorométhane. La masse qui reste dans les vases en grès est pressée et soumise à des cristallisations dans l'eau bouillante, qui dissout l'acide phtalique et laisse l'acide chloroxynaphtalique ou dichloronaphthoquinone; celle-ci, par une oxydation ultérieure, peut se transformer en acide phtalique :



Vohl a proposé (1) de le préparer par oxydation de la naphtaline au bichromate et à l'acide sulfurique.

L'acide phtalique cristallise en petits prismes solubles dans 130 p. d'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, qui fondent à 213°, mais se décomposent déjà à 130° en eau et anhydride phtalique.

C'est un acide bibasique; les sels alcalins sont solubles; ceux des bases alcalino-terreuses sont peu solubles.

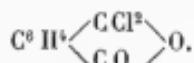
ANHYDRIDE PHTALIQUE

Pour le préparer, on charge d'acide phtalique un cylindre chauffé au bain d'huile, muni à un bout d'un ventilateur mécanique et communiquant par l'autre avec de grandes chambres en bois dans lesquelles l'anhydride phtalique se condense en aiguilles, tandis que l'eau se rassemble au fond. Des portes pratiquées dans les parois des chambres permettent de recueillir l'anhydride.

Le rendement est d'environ 30 p. 100 de naphtaline employée.

L'anhydride phtalique forme de longues aiguilles fusibles à 128°; il bout à 284°. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante où il se transforme de nouveau en acide.

Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure de phtalyl, fusible à 270°, corps dont la constitution n'est pas encore bien fixée et qui se comporte le plus souvent comme s'il avait la formule suivante :



L'ammoniaque le transforme en phtalinide fondant à 228°.

Essai. — Il doit être blanc et volatil sans résidu, fondre à 128° et se dissoudre sans résidu dans la benzine.

(1) *Dingler*, t. CLXXXIII, p. 445.

ACIDES CHLOROPHTALIQUES

Acide monochlorophthalique. — On le prépare en partant de la dichloronaphtaline fondant à 135°, ou en faisant passer un courant rapide de chlore dans la dissolution d'acide phthalique avec un excès de potasse ou de soude, bien refroidie (Auerbach); quand la masse des cristaux n'augmente plus, on filtre, on lave à l'eau et on décompose par un acide.

Ces procédés donnent des acides différents, dont les anhydrides fondent dans le premier cas à 93°, dans le second à 140°.

Acide dichlorophthalique. — On le prépare comme l'acide phthalique en partant du tétrachlorure de dichloronaphtaline.

L'acide fond à 184°; l'anhydride à 187°.

Acide tétrachlorophthalique. — On l'obtient par l'action de l'acide nitrique sur la pentachloronaphtaline; il fond à 250°.

Son anhydride se prépare (1) en chauffant quelques heures à 200° un mélange de 5^{1/2} anhydride phthalique avec 30^{1/2} de pentachlorure d'antimoine, puis faisant passer un courant de chlore dans la masse fondu; par distillation on élimine ensuite le chlorure d'antimoine.

Il fond à 245° et se sublime en prismes.

L'anhydride tétrachlorophthalique se prépare à Thann, d'après le brevet de la Société bâloise.

En faisant cristalliser dans l'eau cet anhydride, on obtient un acide tétrachlorophthalique identique à celui obtenu par la pentachloronaphtaline. L'acide fond à 250°, son anhydride à 252° corrigé. 100 p. d'eau dissolvant à 14° 0⁰,57 d'acide, à 99° 3⁰,03; il est peu soluble dans la benzine et le chloroforme, assez dans l'alcool et l'éther.

L'acide s'oxyde difficilement; avec la potasse alcoolique à 200°, il se transforme en acide trichloroxyphthalique; l'amalgame de sodium en liqueur alcoolique le transforme en acide phthalique.

Le perchlorure de phosphore transforme l'anhydride en chlorure fondant à 118° et bouillant à 336°, à 73⁰⁰ de pression, puis en tétrachlorure, fusible à 140°.



En solution acétique, la poudre de zinc le transforme en tétrachlorophthalide, fusible à 108°,5

Parmi ses sels, mentionnons :

Les sels de potasse et d'ammoniaque, très solubles dans l'eau.

Le sel de baryte, $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^4\text{Ba}$, 2^{1/2}aq., à peu près insoluble dans l'eau, anhydre à 200°.

Le sel de cuivre, $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^4\text{Cu}$, 2aq., insoluble dans l'eau; quand on traite par le

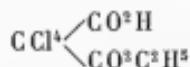
(1) Société bâloise pour l'industrie chimique, brevet allemand n° 32564, du 1^{er} février 1885.

sulfate de cuivre la solution de tétrachlorophthalate d'ammoniaque, il se fait d'abord un précipité vert, épais, amorphe, qui, se transforme rapidement en petites aiguilles vert bleuâtre; par la chaleur, ce sel devient vert clair.

Le sel de plomb est un précipité insoluble.

Le tétrachlorophthalate d'éthyle fond à 60°, celui de méthyle fond à 92°.

L'acide éthyltétrachlorophthalique



fond à 94° et, chauffé à 150°, se transforme, avec dégagement de gaz, en anhydride tétrachlorophthalique.

L'acide dichlorophthalique, qui sert à faire les dichlorophthaléines, se prépare par l'oxydation d'une naphtaline chlorée, d'après un procédé secret; il fond à 118° et diffère de l'isomère connu et fusible à 183-185°; il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'éther de pétrole, peu soluble dans l'eau froide.

Dissous dans l'ammoniaque et évaporé, il donne un peu de dichlorophthalimide insoluble et un sel ammoniacal extrêmement soluble, que l'on précipite en lamelles, par addition d'alcool; il est insoluble dans l'éther; à 110°, il est anhydre.

Le sel de chaux, obtenu par double décomposition, a pour formule $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^2\text{Ca}$, 4 aq., qu'il ne perd qu'à 280°; il est peu soluble.

Le sel d'argent est peu soluble, incolore, et se colore à l'air; il se décompose avec explosion à 200°.

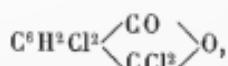
Le sel de baryte, $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^2\text{Ba} + 2\text{aq.}$, est peu soluble dans l'eau.

L'éther éthylique cristallise en prismes clinorrhombiques, fusibles à 60°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

L'acide éthylidichlorophthalique a été obtenu à l'état impur, fondant entre 75-85°; son sel ammoniacal est soluble dans l'eau et l'alcool, à peine dans l'éther.

L'anhydride dichlorophthalique se forme déjà lentement au-dessus de 100°, mais il faut 160° au moins pour que la transformation soit complète. Il fond à 149-151° et bout vers 340°. Il est peu soluble dans l'eau froide et se dissout dans l'eau chaude en s'hydratant. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble dans la benzine et le toluène; son meilleur milieu de cristallisation est le sulfure de carbone.

L'anhydride et le perchlorure de phosphore, chauffés en tubes scellés à 160° pendant 6 ou 7 heures, donnent le chlorure de dichlorophthalyle



qui fond au-dessous de 50° et bout à 312-316°; avec 2 molécules de perchlorure, et en chauffant au-dessus de 200°, on obtient le tétrachlorure, qui distille au-dessus de 300° et cristallise dans l'alcool en grandes aiguilles, fusibles à 117°.

La dichlorophthalide, $C_6H^2Cl^2\left\langle \begin{array}{c} Cl^+ \\ | \\ CO \end{array} \right\rangle O$, fond à 122°.

La dichlorophthalimide est fusible à 191°, très soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans la benzine et le chloroforme, insoluble dans l'eau; l'étain et l'acide chlorhydrique la transforment en phtalimidine.

Brevet allemand 50177, du 10 janvier 1889, au D^r N. JUVALTA, cédé à KERN ET SANDOZ. — Procédé de préparation d'acides phthaliques chlorés, bromés et iodés.

L'anhydride phthalique peut être substitué en liqueur sulfurique concentrée, contenant de l'anhydride.

Par exemple on mélange 10^{kg} d'anhydride phthalique, 30^{kg} d'acide sulfurique à 50-60 p. 100 d'anhydride, et 0^{kg},6 d'iode; on fait passer un courant de chlore en chauffant à 50-60°, la masse s'épaissit et il faut monter peu à peu à 200°; il distille de la chlorhydrine sulfurique et du chlorure d'iode; on verse ensuite sur de la glace, de telle sorte que le tout ne s'échauffe pas au-dessus de 50°, on lave à l'eau et on séche. Il est facile de transformer l'anhydride en acide par un traitement aux alcalis.

On chauffe à 50°, 10^{kg} d'anhydride phthalique avec 60^{kg} d'acide sulfurique à 50 p. 100 d'anhydride, et on ajoute peu à peu 40^{kg} de chrome; enfin on chauffe peu à peu jusqu'à 200°. Un peu d'iode accélère la réaction mais n'est pas indispensable; on finit comme plus haut. L'anhydride tétrabromophthalique fond à 270°.

On chauffe, à 90-100°, 10^{kg} d'anhydride phthalique avec 60^{kg} d'acide sulfurique fumant à 50-60 p. 100 d'anhydride, et on ajoute peu à peu 40^{kg} d'iode en évitant la mousse; on monte ensuite à 180°. L'acide tétraiodé se sépare du liquide que l'on décante, et est lavé à l'eau chargée d'acide sulfureux; il fond à 325° puis se décompose. L'acide tétraiodophthalique perd déjà une partie de son eau sur l'acide sulfurique.

On obtient un anhydride dichlorodibromophthalique, en dissolvant vers 60°, 10^{kg} d'anhydride dichlorophthalique, fusible à 187°, dans 50^{kg} d'acide sulfurique à 50-60 p. 100 d'anhydride, et ajoutant peu à peu 15^{kg} de chrome; on finit comme plus haut. L'anhydride dichlorodibromophthalique fond à 261° et se sublime au-dessus sans décomposition.

On chauffe peu à peu, à 60°, 10^{kg} d'anhydride phthalique avec 30^{kg} d'acide fumant à 50-60 p. 100 d'anhydride, on ajoute peu à peu 15^{kg} de chrome et on monte lentement à 200°; après refroidissement on verse dans un peu d'eau; on décante ensuite l'eau et on fait recristalliser les cristaux dans l'eau bouillante; on obtient ainsi des écailles nacrées de l'acide dichromophthalique de Blümlein, fusible à 200° et dont l'anhydride fond à 208°.

ANHYDRIDE THIOPHTALIQUE

Le chlorure de phtalyle, traité par une solution concentrée et froide de sulfhydrate de sodium NaHS, se transforme (Graebe et Zschokke, *Berichte*, xvii, 1175) en anhydride thiophthalique, fusible à 144°, houillant à 284°, volatil avec la vapeur d'eau, soluble dans l'alcool chaud, l'éther et le chloroforme; la soude le transforme à l'ébullition en acide phthalique; il ne fournit ni acide correspondant, ni sels, ni éthers. Chauffé à 200° avec la résorciné, il donne la fluorescéine ordinaire; mais si on en chauffe 8^{gr} avec 11^{gr} de résorciné et 30^{gr} d'acide sulfurique au bain-marie, qu'on reprenne par l'eau, qu'on filtre, qu'on dissolve dans le carbonate de soude pour précipiter ensuite par l'acide chlorhydrique, et qu'on enlève par le chloroforme l'anhydride inattaqué, on obtient la thiofluorescéine

soluble dans les alcalis en rouge fuchsine avec fluorescence verte intense, et donnant par le brome une éosine plus rouge que l'éosine ordinaire.

ACÉTOPHÉNONE

On l'obtient en distillant un mélange d'acétate et de benzoate de chaux ou en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium. Elle a pour formule :



Elle fond à 15° et bout à 198°, sa densité à 15° est de 1,032.

En chauffant au réfrigérant à reflux un mélange d'aniline, d'anhydride acétique et de chlorure de zinc, on obtient la paramidoacétophénone en aiguilles aplatis fusibles à 103°, donnant des sels anhydres très solubles dans un excès d'acide. Avec l'orthotoluidine on a la métacrésylparamidoacétophénone.

Les dérivés orthonitré et orthoamidé seront étudiés à propos de l'indigo (p. 318).

ACIDE PHÉNYLACÉTIQUE

Le chlorure de benzyle chauffé avec une solution alcoolique de cyanure de potassium se transforme en cyanure de benzyle, liquide de densité 1,01 à 18° et bouillant à 232°. La potasse alcoolique bouillante le décompose en ammoniaque et acide phénylacétique, qu'on précipite par l'acide chlorhydrique et qu'on distille dans le vide. Il fond à 76° et bout à 265°; il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble à chaud. Ses sels sont très solubles et cristallisent mal. Son éther éthylique bout à 226°, son amide fond à 154-155°.

Par nitration il donne un mélange des dérivés ortho fondant à 137°, et para, moins soluble, fusible à 151°.

ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE

L'aldéhyde benzoïque, chauffée avec l'acide cyanhydrique, fournit l'acide phénylglycolique :



fusible à 115°.

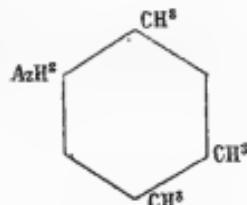
HOMOLOGUES DES XYLIDINES

La cumidine se prépare (1) en chauffant en autoclave le chlorhydrate de xylidine avec l'alcool méthylique à 280°. Les bases sont transformées en nitrates, et

(1) *Aktiengesellschaft für anilin fabrikation*, brevet allemand n° 22263, du 1^{er} juillet 1882.

la partie peu soluble essorée et lavée avec un peu d'eau. La masse est transformée en bases qu'on fractionne; la portion passant de 225 à 245° se prend en cristaux par le refroidissement; on les essore et on les presse.

On obtient ainsi une ϕ -cumidine de la formule



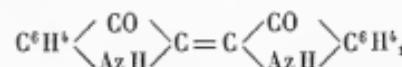
insoluble dans l'eau, fondant à 63° et bouillant à 235-236°. Son dérivé acétylé fond à 161°. Elle sert à préparer des dérivés azoïques.

Il se forme en même temps dans cette réaction un isomère de la mésidine, orthoamidodiméthyltoluène, une autre cumidine, une amidotétraméthylbenzine, puis des bases secondaires et tertiaires, enfin des bases de la série de la quinoléine et du carbazol.

En opérant de même avec l'alcool éthylique, on obtient une éthylxylidine, amidoéthyldiméthylbenzine, qui trouve son emploi dans la préparation de certains dérivés azoïques.

INDIGO ET SES DÉRIVÉS

La couleur bleue qui nous vient des Indes sous le nom d'indigo est essentiellement formée d'un principe chimique défini, l'indigotine, qui a pour constitution



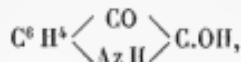
ces groupes étant symétriques et dans la position ortho dans le noyau phénolique.

L'indigotine est insoluble dans l'eau, l'alcool éthylique ou méthylique, les acides dilués et les alcalis; à peine soluble dans l'alcool chaud, l'alcool amylique, l'acétone ou l'essence de térébenthine; un peu plus dans le chloroforme et l'acide acétique cristallisant; ses meilleurs dissolvants sont la nitrobenzine, l'aniline et le phénol chaud dont elle cristallise par refroidissement. Elle se dissout en vert dans l'acide sulfurique concentré à froid; à la longue il se forme un acide monosulfure conjugué bleu, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'eau acidulée, et dont les sels sont peu solubles; si l'on chauffe ou que l'on emploie de l'acide sulfurique fumant, il se forme principalement un acide disulfure conjugué mélangé d'un autre acide qu'on sépare de la manière suivante: on traite par l'eau, on filtre pour séparer l'acide monosulfure conjugué, et on fait absorber la couleur par de la laine qu'on lave ensuite et qu'on traite par une solution de carbonate d'ammoniaque; la couleur se redissout; on évapore à sec à 50° et on reprend le résidu par de l'alcool à 90 p. 100; il reste le sel de l'acide disulfure conjugué insoluble. Son sel de soude forme le carmin d'indigo.

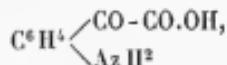
Les agents réducteurs la transforment en indigo blanc par fixation d'une molécule d'hydrogène; ce produit est alors soluble dans les alcalis, l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau et les acides; il repasse au bleu à l'air.

Baeyer a obtenu sa combinaison sulfurique en chauffant 1 p. d'indigo, 1 p. sulfate ferreux, 2 p. potasse, 2 p. eau et 3 à 4 p. pyrosulfate de potasse, en vases scellés, à 70°, pendant dix heures. On dilue et on laisse l'indigo réduire s'oxyder à l'air; le liquide incolore filtré peut être évaporé, mais il bleuit par l'addition d'un acide et au contact de l'air. Baeyer considère ce produit comme un acide indoxylsulfurique; mais Baumann et Tiemann ne sont pas de cet avis, et l'envisagent comme la combinaison sulfurique de l'indigo blanc.

Les oxydants la transforment partiellement en isatine



anhydride interne de l'acide isatique



ou dans certains cas en acide anthranilique (orthoamidobenzoïque)



Nous renverrons pour l'histoire de l'indigo naturel et son étude scientifique à d'autres parties de l'Encyclopédie, nous bornant à résumer ici l'histoire de sa synthèse, c'est-à-dire la liste des brevets pris à cette occasion en Allemagne, au début par M. Baeyer, l'éminent professeur de Munich, qui a eu l'honneur de ces découvertes; ensuite par ses concessionnaires, la Société de Höchst et la Société badoise, qui se sont associées pour exploiter ces brevets.

Ad. BAEYER. Brevet 11857 du 19 mars 1880. — Préparation des dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, des homologues et produits de substitution de cet acide, et transformation de ceux-ci en indigotine et couleurs de même famille.

L'indigotine et ses dérivés colorés possèdent un groupement propre composé d'un noyau benzénique, d'une chaîne latérale comprenant deux atomes de carbone, et d'un atome d'azote se trouvant avec elle dans la position ortho.

C'est parmi les dérivés de l'acide orthonitrocinnamique que l'on peut le plus facilement trouver le modèle de ce groupe, et surtout dans les acides orthonitrophénylpropionique et orthonitrophényloxyacrylique.

Ce dernier chauffé directement avec ou sans dissolvant donne l'indigo; le premier le donne sous l'influence des agents réducteurs alcalins.

Le brevet indique les méthodes de préparations de ces acides, en passant par les dérivés suivants :

Dibromure d'acide orthonitrocinnamique. — L'acide orthonitrocinnamique à l'état sec est soumis, à la température ordinaire, à l'action du brome liquide ou en vapeur, jusqu'à ce qu'il n'en absorbe plus. On purifie, par cristallisation dans la benzine, le produit d'addition



Acide orthonitrobromocinnamique. — Le composé précédent, dissous dans l'alcool, est chauffé avec 2 molécules de potasse alcoolique jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de bromure de potassium. On dilue et on précipite par l'acide sulfurique l'acide



(Il se pourrait que le groupe latéral fût constitué $\text{CBr}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$.)

Acide orthonitrophénylpropionique. — Si l'on chauffe un des deux composés précédents avec la quantité nécessaire de potasse alcoolique, qu'on distille, qu'on dissolve dans l'eau et qu'on précipite par un acide, on aura l'acide orthonitrophénylpropionique

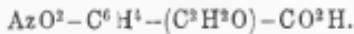


Acide orthonitrophénylchlorolactique. — L'acide orthonitrocinnamique est

dissous dans le carbonate de soude, et la solution est saturée à froid de chlore; on acidule et on extrait par l'éther qui, par évaporation, abandonne l'acide



Acide orthonitrophényloxyacrylique. — L'acide précédent est dissous dans l'alcool et chauffé avec la potasse alcoolique tant qu'il se dépose du chlorure de potassium; on dilue et on précipite par l'acide chlorhydrique l'acide



Préparation de l'indigo. — 1° L'acide orthonitrophényloxyacrylique est chauffé lentement à 100° à sec ou en présence d'un dissolvant tel que phénol ou acide acétique cristallisables. Il se sépare, avec formation de gaz, de l'indigo à l'état cristallin.

2° Le dibromure d'acide orthonitrocinnamique est chauffé avec une solution aqueuse de carbonate de soude. La solution se colore en jaune et, après quelque temps, dépose de l'indigo.

3° L'acide orthonitrophénolpropiolique est chauffé en solution aqueuse avec les oxydes ou carbonates alcalins, ou des terres alcalines, et de faibles agents réducteurs, glucose ou lactose. La solution se colore rapidement en bleu et dépose, après un moment, l'indigo en cristaux (1).

Il n'est pas nécessaire de partir de l'acide pur pour cela; on peut se servir de tout mélange ou combinaison qui renferme l'acide à l'état présent ou virtuel, ou dans lequel il trouve ses éléments de formation.

On peut, par exemple, traiter directement l'acide orthonitrocinnamique par la quantité voulue de brome, puis par un excès de potasse alcoolique, enfin par le glucose.

Le brevet réserve les points suivants :

I. Préparation des dérivés suivants de l'acide orthonitrocinnamique, de leurs homologues et produits de substitution :

1° Dibromure d'acide orthonitrocinnamique par addition du brome à l'acide orthonitrocinnamique;

2° Dichlorure d'acide orthonitrocinnamique par addition de chlore à l'acide orthonitrocinnamique;

3° Préparation des homologues des dibromure et dichlorure mentionnés en 1° et 2°, par addition de brome ou de chlore aux homologues de l'acide orthonitrocinnamique, qui de leur côté se préparent en remplaçant le toluène par ses homologues dans le mode connu de formation synthétique de l'acide cinnamique;

4° Préparation des produits de substitution chlorés, bromés et nitrés des dibromures et dichlorures mentionnés sous les n° 1, 2 et 3, par addition de brome ou de chlore aux acides orthonitrocinnamiques correspondants substitués, qui de leur côté se forment en nitrant les acides cinnamiques chlorés, bromés ou nitrés dans le noyau benzénique;

5° Préparation d'acides cinnamiques orthonitromonobromés ou monochlorés, de leurs homologues et produits substitués, enlevant, au moyen des alcalis, une molécule d'acide chlorhydrique ou bromhydrique aux dérivés cinnamiques énumérés de 1° à 4°;

6° Préparation de l'acide orthonitrophénolpropiolique, de ses homologues et produits substitués, enlevant complètement, aux acides énumérés de 1° à 4°, l'acide chlorhydrique ou bromhydrique par l'action prolongée des alcalis, notamment de la potasse alcoolique ;

(1) Un excès de sucre donnerait lieu à une cuve. L'indigotine précipitée est lavée à l'eau et à l'alcool et est alors pure; le rendement est d'environ 40 p. du poids de l'acide orthonitrophénolpropiolique, au lieu de 68 p. qu'indique la théorie; il se forme avec le restant de l'isatine.

7^e Préparation d'acide orthonitrophénylebromolactique par addition d'acide hypobromeux à l'état naissant à l'acide orthonitrocinnamique ;

8^e Préparation d'acide orthonitrophénylechlorolactique par addition d'acide hypochloreux à l'état naissant à l'acide orthonitrocinnamique ;

9^e Préparation des homologues des acides dénommés sous les n° 7^e et 8^e, par addition d'acide hypobromeux ou hypochloreux à l'état naissant aux homologues de l'acide orthonitrocinnamique définis sous le n° 3^e ;

10^e Préparation de produits de substitution chlorés, bromés et nitrés des acides dénommés sous les n° 7^e, 8^e, 9^e, par addition d'acide hypobromeux ou hypochloreux à l'état naissant, aux produits de substitution chlorés, bromés ou nitrés de l'acide orthonitrocinnamique définis au n° 4^e.

11^e Préparation de l'acide orthonitrophényloxyacrylique, de ses homologues et produits substitués par les dérivés nommés aux n° 7^e, 8^e, 9^e et 10^e, homologues et produits substitués de l'acide orthonitrocinnamique, par l'enlèvement complet du chlore ou brome y contenus, en traitant par les alcalis et séparant par les acides ;

12^e Emploi de sels et éthers des acides dénommés dans les précédents paragraphes 1^e à 11^e, dans les méthodes de préparation spécifiées de 1^e à 11^e, en place des acides libres y indiqués.

11. Préparation de l'indigotine et des couleurs de même famille :

13^e Préparation de l'indigotine et de couleurs de même famille en chauffant, avec ou sans dissolvants, l'acide orthonitrophényloxyacrylique désigné au n° 11^e, ses homologues ou ses dérivés substitués ;

14^e Préparation de l'indigotine et de couleurs de même famille par les dibromures ou dichlorures, dénommés de 1^e à 4^e inclus, de l'acide orthonitrocinnamique, de leurs homologues et dérivés substitués, en les chauffant avec des oxydes, carbonates ou sels à réaction alcaline, avec ou sans agents réducteurs ;

15^e Préparation de l'indigotine et de couleurs de même famille, par l'acide ortho-nitrophénylepropionique, dénommé sous le n° 6^e, de ses homologues et produits de substitution, en les chauffant avec des alcalis ou terres alcalines caustiques ou carbonatées et des agents réducteurs.

AD. BAEMYER. *Brevet 11858 du 21 mars 1880, 1^e addition au brevet 11857.* — Perfectionnements dans le procédé de préparation des matières premières pour la fabrication de l'indigo artificiel et procédé pour obtenir cette couleur directement sur la fibre.

Ce brevet spécifie la préparation de l'acide orthonitrocinnamique en partant de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque, par le même procédé qui sert à préparer l'acide cinnamique en partant de l'aldéhyde benzoïque.

En second lieu, les mêmes moyens qui servent à produire l'indigo artificiel peuvent être employés à le produire sur la fibre, en appliquant par exemple sur le tissu, par immersion ou impression, l'acide orthonitrophénylepropionique avec du sucre de lait ou de glucose, ou autre substance réductrice, du carbonate de soude ou autre alcali approprié, avec ou sans addition d'épaississant.

On peut de même prendre comme point de départ l'acide orthonitrophényloxyacrylique.

Revendications du brevet : 1^e Préparation de l'acide orthonitrocinnamique en partant de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque ;

2^e Emploi de l'acide orthonitrophénylepropionique en teinture et en impression ;

3^e Emploi de l'acide orthonitrophényloxyacrylique en teinture et en impression.

AD. BAEMYER. *Brevet n° 12601 du 18 juin 1880, 2^e addition au brevet 11857.* — Préparation de l'indigo artificiel et de couleurs de même famille par l'acide ortho-nitrocinnamique, ses homologues et produits substitués.

L'acide orthonitrocinnamique, ses homologues et produits substitués, sont transformés en acide orthonitrophénylepropionique, ses homologues et produits substitués,

qui sont traités par un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de fer et donnent de l'indigo ou couleurs analogues.

L'acide orthonitrocinnamique, ses sels et éthers, traités par l'acide sulfurique à 66° à froid (ou plus rapidement à 50°), donnent une couleur bleue analogue à l'indigo.

Revendications du brevet. — 1^e Préparation de l'indigotine et de couleurs analogues en traitant l'acide orthonitrophénylpropiolique, ses homologues et dérivés substitués, par l'acide sulfurique concentré et le sulfate ferreux ;

2^e Préparation d'une couleur du groupe de l'indigo en traitant l'acide orthonitrocinnamique, ses homologues et dérivés substitués, par l'acide sulfurique concentré.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. Brevet 14977 du 6 février 1881, 3^e addition au brevet 11857. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'indigo artificiel et dans l'obtention de cette couleur directement sur la fibre.

L'indigo artificiel obtenu par l'action de l'acide sulfurique et du sulfate de fer sur l'acide orthonitrophénylpropiolique est essentiellement constitué par une couleur de même famille que l'indigo. Les différences qu'on remarque sont : solubilité facile dans l'aniline froide ; faculté de former avec l'acide sulfureux des combinaisons solubles dans l'eau et de se dissoudre instantanément dans l'acide sulfurique avec une couleur bleue.

Ce nouveau composé ne se forme pas par désoxygénéation de l'acide orthonitrophénylpropiolique, mais aux dépens d'un produit intermédiaire.

On peut remplacer le sulfate de fer par des métaux, protoxydes ou protosels, sulfures, sulfites, hyposulfites, sulfocyanures, etc.

Pour préparer cette couleur et son dérivé, nous procédons ainsi :

1^e d'acide orthonitrophénylpropiolique est dissous, en refroidissant afin que la température ne dépasse pas 20°, dans 10 à 20^{1/2} d'acide sulfurique de densité 1,84 : la solution devient jaune orange foncé et après quelque temps tout l'acide est modifié ; on ajoute alors 5^{1/2} de sulfate ferreux pulvérisé, ou tout autre succédané en quantité équivalente : la couleur passe au bleu ; quand la transformation est complète, on précipite par l'eau, on filtre et on lave la couleur sur le filtre.

Pour préparer la combinaison sulfitique soluble dans l'eau et mentionnée ci-dessus, la couleur bleue obtenue comme il vient d'être dit, est mise à digérer avec une solution aqueuse d'acide sulfureux ou de bisulfite alcalin : on filtre et on précipite par l'eau. Le précipité bleu est recueilli sur un filtre, pressé et mis en pâte ou desséché. Il est alors soluble dans l'eau pure, et par la chaleur ou par les acides minéraux se scinde en acide sulfureux et en un nouveau composé bleu insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfureux ou les sulfites, mais qui, avec la cuve réductrice alcaline, régénère la couleur primitive.

Cette couleur se développe aussi sur fibre, c'est-à-dire qu'on peut, avec le dérivé sulfité ou le mélange de la couleur primitive avec du bisulfite, imprimer ou imprégner la fibre animale et fixer la couleur par vaporisation ou passage en acide.

Revendications du brevet. — 1^e Emploi des métaux (fer, zinc, étain, plomb, bismuth, cuivre, nickel), de leurs oxydes inférieurs ou de leurs sels (de fer, manganèse, étain, cuivre), des sulfures métalliques, des sulfites et hyposulfites, du sulfocyanure, bromure ou iodure de potassium, en place de sulfate ferreux pour transformer le produit de la réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'acide orthonitrophénylpropiolique, en indigo artificiel ou en couleur de même famille ;

2^e Préparation d'un dérivé sulfité soluble dans l'eau au moyen de la couleur dénommée en 1^e, en traitant celle-ci par l'acide sulfureux ou les bisulfites alcalins et précipitation des solutions obtenues par le sel marin et autres agents de précipitation ;

3^e Production sur la fibre d'une couleur indigo soluble dans l'eau, en l'imprégnant du dérivé sulfité indiqué en 2^e et décomposant ensuite ce dérivé par la chaleur ou par les acides.

BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. Brevet 15516 du 6 février 1881, 4^e addition

au brevet 11857. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'indigo artificiel et dans l'obtention de cette couleur directement sur la fibre.

Parmi les agents réducteurs alcalins qui, comme le glucose et la lactose, déterminent la transformation de l'acide orthonitrophénylepropiolique, il faut comprendre les sulfures, sulfhydrates, polysulfures, sulfocarbonates et éthérosulfocarbonates des alcalis et terres alcalines, et tout spécialement les xanthates alcalins (1).

Ces agents, et spécialement les xanthates, sont tout à fait convenables pour obtenir l'indigo directement sur la fibre.

Nous prenons par exemple le mélange d'orthonitrophénylepropiolate de potasse et de xanthate de potasse, nous le diluons avec la préparation d'eau ou d'épaississant correspondant au ton voulu, et nous imprégner, appliquons ou imprimons ce mélange sur les fibres; il doit être employé aussitôt fait, car il se décompose à la longue. Nous pouvons aussi préparer le tissu avec l'un des sels et imprégner, appliquer ou imprimer ensuite l'autre sel. Dans tous les cas, la couleur se forme immédiatement après dessiccation à froid et plus rapidement dans une étuve.

Revendications du brevet. — 1^e Emploi des sulfures, sulfhydrates, polysulfures, sulfocarbonates et éthérosulfocarbonates alcalins ou alcalino-terreux, et spécialement des xanthates alcalins, en place des glucose, lactose et autres agents réducteurs, pour transformer l'acide orthonitrophénylepropiolique en indigo artificiel.

2^e Emploi des agents réducteurs, énumérés en 1^e, de l'acide orthonitrophénylepropiolique, pour obtenir l'indigo artificiel directement sur la fibre.

BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. *Brevet 17656 du 8 juillet 1881. 5^e addition au brevet 11857. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'indigo artificiel.*

Cette invention comprend la préparation de produits accessoires, qui se forment pendant la transformation de l'acide orthonitrophénylepropiolique en indigo.

1^e Les éthers de l'acide orthonitrophénylepropiolique donnent avec les agents réducteurs alcalins les éthers indogéniques (2) :



Par exemple, l'orthonitrophénylepropiolate d'éthyle est mis à digérer avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, en empêchant un échauffement trop fort, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'action. Le mélange est acidulé et filtré, et au résidu insoluble on enlève par des traitements répétés aux alcalis dilués l'éther indogénique, qui se sépare en saturant par un acide.

L'indogénate d'éthyle cristallise en prismes incolores fusibles à 120-121°, se dissout sans altération dans les alcalis et est précipité par l'acide carbonique.

L'anhydride acétique donne un dérivé acétyle fusible à 138°; par le traitement des sels de potasse ou de soude à l'iode d'éthyle, il se forme un éthylindogénate d'éthyle fusible à 98°.

2^e Par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'orthonitrophénylepropiolate d'éthyle se forme l'éther isatogénique isomérique.

Par exemple, on introduit peu à peu et en évitant toute élévation de température 1 p. d'éther orthonitrophénylepropiolique dans 10 à 12 p. d'acide sulfurique concentré; la solution rouge foncé est précipitée par l'eau. L'isatogénate d'éthyle qui se sépare peut être purifié par cristallisation dans l'eau bouillante.

(1) Le xanthate de potasse se prend en masse cristalline quand on mélange une solution alcoolique saturée de potasse caustique dans l'alcool absolu avec du sulfure de carbone. Il a pour formule $\text{KS} - \text{CS} - \text{OC}^2\text{H}^5$. Celui de soude s'obtient de même, mais il est plus soluble dans l'alcool. Ces sels donnent, avec les sels de cuivre, un précipité caractéristique de xanthate cuivreux jaune.

(2) Les dérivés désignés alors par M. Baeyer sous le nom d'indogène et d'acide indogénique, ont pris plus tard le nom d'indoxyle et d'acide indoxylque.

L'isatogénate d'éthyle cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 115°.

3^e Par les agents réducteurs, zinc et acide chlorhydrique, l'isatogénate d'éthyle est transformé en l'indogénate décrit en 1^e.

4^e L'indogénate d'éthyle obtenu par les méthodes 1^e ou 3^e donne par saponification, avec les alcalis et les acides, de l'acide indogénique.

Pour la préparation de ce dernier, se recommande l'emploi des alcalis caustiques concentrés.

Par exemple, on introduit l'indogénate d'éthyle dans 3 à 5 fois son poids de soude fondante à 160-180°, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de mousse venant de vapeurs d'alcool. Après refroidissement, le produit est traité par l'acide sulfurique dilué en excès et l'acide indogénique qui se sépare est filtré.

Cet acide fond à 122-123° avec fort dégagement de gaz. A l'état pur et sec, il est blanc et ne se colore que lentement en bleu. En solution alcaline diluée et au contact de l'air, ou par l'action des agents oxydants acides, il se transforme complètement en indigo.

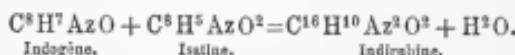
5^e L'indogène se forme de l'acide indogénique par scission d'acide carbonique, soit par ébullition de la solution, soit par fusion ménagée ; l'indogène se sépare sous la forme d'une huile. Il est un peu soluble dans l'eau chaude avec fluorescence verdâtre et n'est pas volatil avec la vapeur d'eau ; il montre des propriétés tantôt faiblement acides, tantôt faiblement basiques. Si l'on traite une solution concentrée d'indogène dans la potasse par le pyrosulfate de potasse, il se forme en solution l'indoxylsulfate de potasse déjà connu.

6^e Les produits accessoires nommés plus haut éther indogénique, acide indogénique et indogène, donnent par l'action des acides et alcalis dilués, et par celle de l'air atmosphérique ou autres agents oxydants, de l'indigo.

En présence d'acide sulfurique concentré, il se forme le sulfoconjugué de celui-ci.

Par exemple, une solution de l'éther indogénique dans l'acide sulfurique concentré, chauffée à 100°, donne les sulfo du bleu d'indigo ; de la solution diluée d'eau, ces derniers se laissent extraire par le moyen habituel. L'acide indogénique et l'indogène se transforment rapidement et nettement en indigo au contact de l'ammoniaque et de l'oxygène atmosphérique à froid. Cette production de couleur s'accomplice aussi sur la fibre ; l'indigotine se forme aussi par l'addition d'oxydants acides, perchlorures de fer ou de cuivre, aux solutions d'acide indogénique ou d'indogène.

7^e Par l'addition d'isatine à la solution d'indogène, il se sépare de l'indirubine isomère de l'indigotine :



Cette même couleur se forme avec scission d'acide carbonique, par addition de l'isatine à une solution aqueuse chaude d'acide indogénique dans le carbonate de soude.

Revendications du brevet. — 1^e Préparation de l'éther indogénique par réduction de l'éther orthonitrophénylpropiolique au moyen de sulfhydrate d'ammoniaque ou d'agents réducteurs alcalins agissant de même ;

2^e Préparation de l'éther isatogénique par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther orthonitrophénylpropiolique ;

3^e Préparation de l'éther indogénique par l'éther isatogénique, par un traitement aux agents réducteurs acides ;

4^e Préparation de l'acide indogénique par l'éther, en saponifiant par les alcalis caustiques concentrés à haute température ;

5^e Préparation de l'indogène par l'acide indogénique, en chauffant ce dernier avec ou sans dissolvant ;

6^e Préparation des acides indigosulfuriques par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther indogénique ;

7^e Préparation de l'indigotine par l'action des alcalis en présence de l'air sur l'acide indogénique et l'indogène ;

8^e Préparation de l'indigotine par l'action des oxydants acides (perchlorures de fer ou de cuivre) sur l'acide indogénique et l'indogène ;

9^e Préparation de l'indirubine par l'action de l'isatine sur l'indogène et l'acide indogénique.

BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. *Brevet 19266 du 23 décembre 1881. 6^e addition au brevet 11857.* — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'indigo artificiel.

L'orthonitrophénylacétylène, qui, comme on le sait, s'obtient par ébullition de l'acide orthorhénophénolpropionique, est transformé par le chlorure cuivreux ammoniacal, en composé cuivreux déjà connu ; celui-ci par une solution alcaline de ferricyanure de potassium engendre l'orthodinitrodiphényldiacétylène



Ce dernier traité par l'acide sulfurique fumant fournit le diisatogène isomérique qui, par les agents réducteurs, donne l'indigotine, par l'acide sulfurique concentré et le sulfate de fer produit l'indoïne.

Pour préparer l'indigo par ce moyen, nous opérons comme il suit :

1^{er} d'orthonitrophénylacétylène est transformé en combinaison cuivreuse rouge par le chlorure cuivreux ammoniacal de la manière connue : cette dernière, lavée et pressée encore humide, est introduite dans une solution de 2^{1/2},25 ferricyanure de potassium et 0^{1/2},38 de potasse caustique dans 6^{1/2},75 d'eau.

On laisse 24 heures en repos à la température ordinaire, jusqu'à ce que la couleur rouge du précipité ait disparu, et après lavage et dessiccation on épouse celui-ci par le chloroforme. De ce dissolvant cristallise le dinitrodiphényldiacétylène en aiguilles jaune d'or fusibles vers 21².

Le dinitrodiphényldiacétylène finement divisé est mis en bouillie avec l'acide sulfurique concentré, puis, en refroidissant, additionné peu à peu d'acide sulfurique fumant jusqu'à ce que tout soit dissous.

La liqueur rouge cerise foncé est alors filtrée et versée dans l'eau froide ou mieux dans l'alcool. Dans le premier cas, se sépare le diisatogène en un précipité amorphe rouge foncé ; dans le second cas, en aiguilles rouges.

Le diisatogène donne par traitement avec l'acide sulfurique concentré et le sulfate de fer de l'indoïne, et par contre par divers autres agents réducteurs de l'indigotine. Le sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures alcalins le transforment en indigo déjà à la température ordinaire ; de même la poudre de zinc combinée avec l'acide acétique, l'ammoniaque ou la lessive de soude, enfin le glucose en combinaison avec les alcalis à une douce chaleur.

Un deuxième procédé est basé sur la préparation de la combinaison bisulfitique du diisatogène, qu'on prépare en faisant bouillir l'acide orthorhénophénolpropionique ou l'orthonitrophénylacétylène avec un excès de bisulfite d'ammoniaque concentré, jusqu'à solution complète ; on élimine l'acide sulfureux en ajoutant de l'acétate de baryte tant que le liquide se trouble, et on filtre ; le liquide ainsi obtenu donne par les agents réducteurs (par exemple, poudre de zinc et ammoniaque) de l'indigotine.

Revendications du brevet. — 1^e Préparation du dinitrodiphényldiacétylène en traitant le composé cuivreux de l'orthonitrophénylacétylène par le ferricyanure de potassium et un alcali ;

2^e Transformation du dinitrodiphényldiacétylène en diisatogène par l'acide sulfurique fumant ;

3^e Réduction du diisatogène en indigotine par les sulfures, la poudre de zinc ou autres agents réducteurs ;

4^e Préparation de l'indoïne en traitant le dinitrodiphényldiacétylène ou le diisatogène par l'acide sulfurique concentré et le sulfate ferreux ;

5^e Préparation de la combinaison sulfitique de l'isatogène en traitant l'acide orthorhénophénolpropionique ou l'orthonitrophénylacétylène par le bisulfite d'ammoniaque ;

6^e Préparation de la combinaison sulfitique du diisatogène en traitant ce dernier par le bisulfite d'ammoniaque;

7^e Transformation des combinaisons citées en 5^e et 6^e, en indigotine, par réduction avec la poudre de zinc ou autres agents réducteurs.

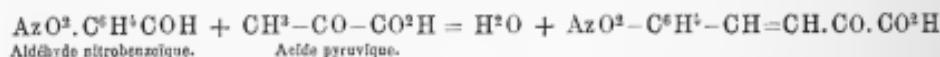
BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. Brevet 19768 du 24 février 1882. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'indigo en partant de l'aldehyde orthonitrobenzoïque.

En condensant l'aldéhyde nitrobenzoïque avec l'acide pyruvique, en présence d'agents de condensation non alcalins, on obtient l'acide orthonitrocinnamylformique, que les alcalis transforment facilement en indigotine.

Si cette condensation s'opère en présence des alcalis, on obtient directement l'indigotine.

C'est d'une manière analogue que s'opère la transformation de l'aldéhyde orthonitrobenzolique en indigotine par l'acétone ou l'aldéhyde acétique en présence d'un alcalis ; la théorie prévoit que toute acétone mixte qui renferme un méthyle en relation avec un carboxyle, donne cette réaction caractéristique avec l'aldéhyde orthonitrobenzolique.

I. *Préparation de l'acide orthonitrocinnamylformique.* — 10 p. d'aldéhyde orthonitrobenzoïque sont dissoutes à l'aide d'une douce chaleur dans 6 p. d'acide pyruvique, et après refroidissement à 10° on sature de gaz chlorhydrique. Après deux ou trois jours de repos, la masse cristalline est lavée à l'eau, et, s'il le faut, séchée et purifiée par cristallisation dans la benzine. La réaction se passe suivant l'équation :



II. Préparation de l'indigotine.

1° L'acide orthonitrocinnamylformique, préparé comme il est dit, est introduit dans une solution saturée renfermant le double de son poids de carbonate de soude : on abandonne 24 heures, puis on filtre et on lave à l'eau l'indigo formé.

La même transformation s'accompète sous l'influence des alcalis et des terres alcalines. La chaleur accélère la réaction. Certaines modifications permettent de produire l'indigo sur la fibre.

2° 10 p. d'aldéhyde orthonitrobenzoïque sont mélangées à 6 p. d'acide pyruvique, et on ajoute peu à peu une lessive de soude à 2 p. 100 jusqu'à forte réaction alcaline. Après un repos de deux ou trois jours, on filtre et on lave l'indigotine.

3° 10 p. d'aldéhyde orthonitrobenzoïque sont dissoutes dans 15 p. d'acétone et mélangées peu à peu avec une solution de 3 p. de soude dans 130 p. d'eau. En deux ou trois jours l'indigotine est séparée.

4^e On opère de même en remplaçant l'acétone par l'aldehyde. De même on peut remplacer dans les 2^e et 3^e procédés la soude par d'autres alcalis caustiques ou carbonatés, comme par des terres alcalines.

Revendications du brevet. — 1^o Préparation de l'acide orthonitrocinnamylformique en condensant par l'acide chlorhydrique, l'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec l'acide pyruvique;

2^e Transformation de l'acide orthonitrocinnamylformique en indigotine par l'action des alcalis caustiques ou carbonatés et des terres alcalines;

3^e Préparation de l'indigotine en traitant l'aldéhyde orthonitrobenzoïque par l'acide pyruvique en présence d'alcalis caustiques ou carbonatés ou des terres alcalines;

5° Préparation d'indigotine en traitant l'aldéhyde orthonitrobenzoïque par l'acétone en présence d'alcalis caustiques ou carbonatés, ou des terres alcalines;

SOCIÉTÉ DE MATIÈRES COLORANTES DE HÖCHST. Brevet 20255 du 24 mars 1882.

La monobenzylidèneacétone nécessaire pour notre but se prépare très facilement par la méthode de Schmidt-Claisen (1) au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétone, par la soude très diluée. En la transformant en dérivé orthonitré qu'on traite par les alcalis, on obtient une substance dont on peut retirer l'indigotine. On peut par exemple opérer comme il suit :

1 p. de monobenzylidèneacétone est délayée dans 5 p. d'acide sulfurique ; dans le mélange on laisse couler lentement, entre 0° et 15°, la quantité théorique d'acide nitrique de densité 1,46, mélangée au double de son poids d'acide sulfurique. On verse dans l'eau, on rassemble sur un filtre, on lave et on dissout le précipité dans 1 1/2 fois son poids d'alcool ; au bout de quelques heures le dérivé paranitré est presque complètement séparé et dans la solution reste le dérivé orthonitré qu'on récupère par distillation ou par précipitation avec l'eau.

L'orthonitrobenzylidèneacétone, abandonnée quelque temps au contact à froid avec la soude aqueuse ou alcoolique (par exemple 1 p. d'acétone, 5 p. d'alcool et 3 p. de lessive de soude à 10 p. 100), se transforme en un nouveau produit qu'on peut extraire en acidulant le liquide et l'épuisant par l'éther. En chauffant sa solution aqueuse et plus facilement avec des agents alcalins, soude caustique ou carbonatée, il donne de grandes quantités d'indigo, qui est lavé à l'eau et à l'alcool et peut être regardé comme pur.

Les orthonitrobenzylidèneacétones substituées se comportent comme le corps original et donnent des indigolines substituées.

Revendications du brevet. — Préparation d'indigotine et de ses dérivés substitués en partant de la monobenzylidèneacétone et ses dérivés substitués, par la préparation de leurs dérivés orthonitrés, et la transformation de ceux-ci par les alcalis en combinaisons susceptibles de fournir de l'indigo avec les agents ci-dessus énoncés.

BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. *Brevet 21592 du 12 août 1882.* — Procédé de fabrication de l'indigo artificiel par les dérivés orthoamidés de l'acétophénone et du phénylacétène.

A une solution concentrée d'acétylorthoamidoacétophénone ou d'acétylorthoamido-phénylacétène dans le sulfure de carbone, on ajoute lentement, et en évitant l'échauffement, poids égal de brome sec : il se sépare un dérivé bromé cristallin dont la quantité augmente par le repos ; on le remue et on l'introduit dans 10 à 20 fois son poids d'acide sulfurique concentré en refroidissant et agitant constamment. Quand le dégagement d'acide bromhydrique a cessé, la solution est allongée d'eau et le produit de transformation qui se précipite en flocons blancs est séparé du liquide.

On le fait digérer avec de la soude diluée maintenue en léger excès, vers 50 à 60°, jusqu'à ce que l'on ait une solution limpide jaune foncé qui, au contact de l'air, dépose de l'indigo.

On peut modifier de plusieurs manières le procédé décrit : par exemple la bromuration des dérivés acétylés peut se faire en l'absence de tout dissolvant, en exposant à froid le dérivé finement pulvérisé et sec aux vapeurs de brome, jusqu'à ce qu'il en ait absorbé son poids environ et que la poudre soit devenue orange.

En outre, l'acide chlorhydrique exerce la même action que l'acide sulfurique mais incomplète.

On peut aussi faire agir simultanément le brome et l'acide sulfurique en dissolvant le dérivé amidé ou acétylamidé dans l'acide sulfurique, ajoutant le brome, puis opérant comme il est dit.

Enfin, le composé final peut être traité non seulement par la soude à froid, mais encore par les carbonates alcalins et les terres alcalines à chaud, pour donner l'indigo.

(1) *Berichte*, 1881, p. 2472.

Revendications du brevet. — 1^o Préparation d'un dérivé bromé de l'orthoamido-acétophénone ou de l'orthoamidophénylacétylène, en traitant les combinaisons amidées indiquées, ou leurs dérivés acétylés par le brome sec;

2^o Transformation des dérivés bromés indiqués en 1^o en un produit intermédiaire incolore au moyen de l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentrés;

3^o Transformation du produit intermédiaire dénommé en 2^o, en indigo artificiel, par traitement aux alcalis caustiques ou carbonatés, ou aux terres alcalines, et oxydation consécutive,

BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. *Brevet 23785 du 13 janvier 1883. Addition au brevet 21502.* — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'indigo artificiel.

L'orthonitroacétophénone décrite par Gevekoht (*Berichte*, 1882, p. 2084) donne par substitution, comme l'acétophénone, des dérivés chlorés et bromés dans le méthyle : ces produits par des agents réducteurs appropriés donnent l'indigo.

L'orthonitroacétophénone est dissoute dans 5 fois son poids d'acide acétique cristallisante et additionnée de la quantité de brome correspondant à 1 molécule.

En versant la solution dans l'eau il se sépare la monobromonitroacétophénone sous la forme d'une huile jaune, se solidifiant après quelque temps.

Le composé est dissous dans l'alcool et mis à digérer à froid avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque pendant quelques heures. En évaporant la solution, il se forme un précipité floconneux foncé qui, par traitement à l'alcool, abandonne l'indigo.

Si dans la bromuration de l'orthonitroacétophénone, on emploie deux molécules de brome, il se forme la dibromorthonitroacétophénone, bien cristallisée, qui, dans les conditions indiquées, se transforme en indigo.

Les produits de substitution chlorés correspondant aux produits bromés se préparent en faisant passer du chlore dans une solution acétique d'orthonitroacétophénone et par un même traitement au sulfhydrate d'ammoniaque, donnent de l'indigo.

Revendications du brevet. — 1^o Procédé de préparation des mono ou dibromorthonitroacétophénones par l'action directe de 1 ou 2 molécules de brome sur l'orthonitroacétophénone en présence d'acide acétique cristallisante ou autres solvants inactifs semblables ;

2^o Procédé de préparation de la mono ou dichlororthonitroacétophénone par l'emploi du chlore au lieu du brome indiqué dans la première revendication ;

3^o Procédé de préparation de l'indigotine par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque ou d'agents réducteurs ayant une action analogue sur les bromo ou chloronitroacétophénones dénommées dans la première et deuxième revendications.

FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. *Brevet 21683 du 2 janvier 1882.* — Procédé de fabrication de l'aldéhyde orthonitrométhylbenzoïque par l'aldéhyde métaméthylbenzoïque.

L'aldéhyde toluique, dérivée du métaxylène par les méthodes connues, se comporte à la nitration comme l'acide métabromobenzoïque, c'est-à-dire qu'en entrant dans la molécule de cette aldéhyde, le groupe nitré prend la place ortho vis-à-vis le groupe COH. L'aldéhyde métaméthylorthonitrobenzoïque ainsi formée peut facilement, d'après le procédé décrit dans le brevet 19768 de la Badische Anilin und Soda Fabrik (V. plus haut, p. 292), se transformer en métaméthylindigotine.

Pour cela, on dissout en refroidissant 12 p. d'aldéhyde métatoluique dans 72 p. d'acide sulfurique concentré, et on y laisse couler un mélange froid de 10 p. d'acide nitrique de densité 1,40 et de 20 p. d'acide sulfurique concentré, sans que la température s'élève au delà de 15°. En versant le produit dans de l'eau glacée, l'aldéhyde nitré se sépare en huile. Celle-ci peut être transformée en méthylindigo, soit après lavage à l'eau et au carbonate de soude dilué, soit après distillation à la vapeur d'eau.

L'aldéhyde nitrée, telle que nous l'avons obtenue jusqu'ici, est une huile jaunâtre, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther, l'acétone. Elle

est volatile avec la vapeur d'eau. Par agitation avec une solution concentrée de bisulfite de soude, elle donne la combinaison double en lamelles incolores brillantes.

Comme exemple de préparation de la méthylindigotine, nous citerons le procédé suivant :

Nous dissolvons 1 p. d'aldéhyde métaméthylorthonitrobenzoïque dans 2 p. d'acétone et traitons la solution par 25 p. de lessive de soude à 2 p. 100. L'indigo se forme rapidement : on le rassemble sur un filtre et on le purifie par lavage à l'eau, puis à l'alcool.

En place de l'acétone, on peut aussi employer l'aldéhyde et l'acide pyruvique, et en général, toutes les méthodes données dans le brevet 19768 pour la transformation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque en indigo, sont applicables à celle de l'aldéhyde métaméthylorthonitrobenzoïque en métaméthylindigotine.

Dans ses propriétés physiques, le méthylindigo ressemble à l'indigo naturel : il est d'une couleur bleu foncé, avec éclat cuivré par frottement ; il se distingue de l'indigo par sa remarquable solubilité dans l'alcool. L'acide nitrique le dissout à chaud en le détruisant et donnant une coloration jaune.

Revendications du brevet. — 1^e Préparation d'une aldéhyde orthonitrométhylbenzoïque par nitrification de l'aldéhyde métaméthylbenzoïque ;

2^e Transformation de l'aldéhyde orthonitrométhylbenzoïque obtenue par le procédé précédent, en métaméthylindigotine d'après la méthode décrite dans le brevet 19768.

D^r H. MULLER à HERSFELD. Brevet 30329 du 12 juin 1883, dépendant partiellement du brevet 19768, et cédé à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation d'aldéhydes benzoïques substituées et d'indigotine substituée.

Si on chlore l'aldéhyde benzoïque en présence de corps déshydratants, par exemple l'acide sulfurique, avec ou sans iodé, on obtient l'aldéhyde métachlorobenzoïque.

Cette aldéhyde métachlorobenzoïque est un liquide incolore, bouillant à 206°, de densité 1,246 à 15°, dont l'odeur est assez analogue à celle de l'aldéhyde benzoïque pure. En nitrant cette aldéhyde par l'acide nitrique ou le salpêtre et l'acide sulfurique, on obtient en majeure partie l'aldéhyde métachloroorthonitrobenzoïque que l'on précipite par l'eau glacée et qu'on fait cristalliser dans l'alcool : elle forme des aiguilles jaunâtres fusibles à 60° (1).

Si on dissout cette aldéhyde métachloronitrobenzoïque dans l'acétone et qu'on ajoute à cette solution un peu d'eau et de soude diluée, après peu de temps il se dépose de l'indigotine chlorée.

Ce produit offre toutes les réactions de l'indigo. Traité par les agents hydrogénants, il se transforme en indigo.

Si dans sa préparation on remplace le chlore par le brome, on obtient le dérivé bromé correspondant.

Revendications du brevet. — 1^e Préparation d'aldéhyde benzoïque chlorée et bromée en chlorant ou bromant directement l'aldéhyde benzoïque en présence d'acide sulfurique comme agent déshydratant ;

2^e Transformation de l'aldéhyde benzoïque bromée ou chlorée, par nitrification, en aldéhyde orthonitrométhachloro (ou bromo) benzoïque ;

3^e Transformation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque chlorée ou bromée préparée par le procédé précédent, d'après les méthodes qui ne peuvent être employées qu'en dépendance du brevet 19768, en indigo substitué, par suite en indigo pur.

BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. Brevet 32238 du 28 mars 1884. Addition au brevet 19768. — Procédé de fabrication d'indigo tétrachloré.

Comme l'ont fait ressortir les brevets précédents, les substitutions dans le noyau benzénique ne modifient pas le fait primordial dont résulte la synthèse de l'indigo, à savoir : la réaction d'une chaîne latérale de constitution appropriée sur un groupe

(1) Ces chiffres sont modifiés dans le brevet 33064 qui suit.

nitré placé en ortho. Les substitutions dans le noyau benzénique n'ont d'action que pour la formation des indigos substitués correspondants. C'est ainsi qu'en remplaçant l'aldéhyde orthonitrobenzoïque par l'aldéhyde orthonitrodichlorobenzoïque dans le procédé ci-dessus décrit à l'acétone, on arrive sans modification essentielle du mode opératoire, à l'indigo tétrachloré, tout à fait analogue à l'indigo.

Nous opérons par exemple comme il suit : nous préparons l'aldéhyde benzoïque bichlorée par le procédé connu, en partant du chlorobenzol dichloré (Beilstein et Kühlberg, *Ann. Chim. Pharm.*, t. CL, p. 291 et t. CLII, p. 228).

Ce composé est mis à digérer suivant les indications de notre brevet 25827 (Fischer, p. 374), pour la préparation de l'aldéhyde benzoïque trichlorée, avec environ 4 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré à 66° et d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride, à 40-50°, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé ; on purifie l'aldéhyde formée en la combinant au bisulfite, distillant dans la vapeur avec un excès de carbonate de soude, exprimant les cristaux formés et les distillant.

Le produit obtenu bout à 234° et est un mélange de deux isomères : on l'introduit peu à peu et en empêchant un échauffement au delà de 20°, dans 15 fois son poids d'un mélange d'une partie d'acide nitrique de densité 1,50 pour 2 p. d'acide sulfurique de densité 1,85. La solution d'abord claire laisse ensuite déposer des cristaux d'aldéhyde nitrée.

On précipite le tout par l'eau glacée, on lave, on exprime et on fait cristalliser dans l'alcool. L'aldéhyde mononitrodichlorobenzoïque ainsi obtenue fond à 136-138°.

Pour la transformer en indigo substitué, on la traite par l'acétone et la soude suivant les indications du brevet principal. La couleur obtenue est un indigo tétrachloré et offre les propriétés de l'indigo, dont elle se distingue par une plus grande résistance aux réducteurs et à l'acide sulfurique ; par suite, la formation d'une cuve ou de carmin d'indigo est bien plus difficile avec ce produit.

Revendications du brevet. Dépend du 30329. — Procédé de préparation d'indigo tétrachloré en remplaçant l'aldéhyde orthonitrobenzoïque dénommée dans le brevet principal 19758, 4^e revendication, par un dérivé dichloré fusible à 136-138°.

Nota. — Le travail scientifique est dû à Guehm (*Berichte*, XVII, 752).

D^r H. MULLER, à HERSEFIELD. Brevet 33064 du 6 mai 1885 : addition au brevet 30329, cédé à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé pour la préparation d'aldéhydes substitués et d'indigo substitué.

En nitrant par les méthodes connues l'aldéhyde métachloro ou métabromobenzoïque, on obtient deux dérivés isomères.

L'aldéhyde métachlorobenzoïque se prépare en chlorant directement l'aldéhyde benzoïque en présence d'agents déshydratants, chlorure ou bromure de zinc, chlorure de calcium, ou de quelques autres chlorures métalliques anhydres, perchlorures de fer, de mercure, d'aluminium, etc.

On prend 50 à 60 p. de chlorure de zinc (cette proportion est la plus favorable, mais on peut l'augmenter ou la réduire), on les mélange régulièrement à 100 p. d'aldéhyde benzoïque et on y fait passer du chlore jusqu'à ce que l'augmentation de poids soit de 32 p.

La combinaison se fait d'autant mieux qu'il y a plus de chlorure de zinc, et la chaleur dégagée dans la réaction achève de provoquer la dissolution du chlorure de zinc, ce qu'il faudrait sans cela faire au bain-marie. La présence de l'iode n'a pas d'influence.

On dilue ensuite et on distille avec la vapeur d'eau : on peut aussi passer par une combinaison avec le bisulfite. Enfin, on fractionne l'aldéhyde métachlorobenzoïque, en séparant d'abord la fraction 200-240°, puis rectifiant l'aldéhyde qui bout à 210-213° et a une densité de 1,246 (1). Il se forme, en outre des premières portions

(1) Dans un travail récent, Eichengrün et Einhorn donnent comme point d'ébullition à 740°, 210,5-211°,5, comme point de fusion 13° et comme densité à 15°, 1,2497. Par nitration il ne se forme que l'isomère ortho 1-3-6, fusible à 71°,5.

qui renferment l'aldéhyde benzoïque non attaquée, à faire rentrer dans une autre opération, de l'aldéhyde dichlorobenzoïque qui bout vers 240-243° et se prend par refroidissement en une masse cristalline : en la nitrant, on obtient le dérivé fusible à 136-137° dont il est question dans le brevet 32238.

En nitrant l'aldéhyde métachlorobenzoïque, il se fait deux dérivés orthonitrés que l'on peut séparer par cristallisation dans la benzine : le produit principal forme des aiguilles fusibles à 78°, légèrement solubles dans l'eau chaude ; l'autre isomère n'a pu jusqu'ici être obtenu que sous forme d'huile.

L'aldéhyde métabromobenzoïque se prépare de même, en faisant couler peu à peu 1 molécule de brome dans le mélange de chlorure de zinc et d'aldéhyde benzoïque, maintenu au besoin liquide par la chaleur du bain-marie. Cette aldéhyde bout à 233-236° et a pour deusité 1,56. Par nitration, elle donne un isomère huileux et un produit principal cristallisé en aiguilles qui fondent à 73-74° : du reste, les deux isomères donnent des indigos.

Ces dérivés nitrochlorés ou nitrobromés sont traités, d'après les indications du brevet 19768, par l'acétone et la soude et donnent des dérivés substitués de l'indigo susceptibles de régénérer celui-ci par l'hydrogène à l'état naissant.

L'indigo chloré ou bromé ainsi obtenu ressemble tout à fait à l'indigo.

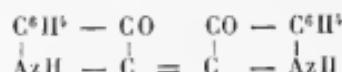
Revendications du brevet. — 1^e Préparation d'aldéhyde métachlorobenzoïque bouillant à 210-213°, d'aldéhyde dichlorobenzoïque bouillant à 240-243°, et d'aldéhyde métabromobenzoïque bouillant à 233-236°, en chlorant ou bromant directement l'aldéhyde benzoïque en présence d'agents déshydratants, par exemple chlorure de zinc, chlorure de calcium, bromure de zinc, et de chlorures métalliques, perchlorure de fer, chlorure d'aluminium, chlorure mercurique ;

2^e Transformation de l'aldéhyde métachloro ou métabromobenzoïque par nitration en deux aldéhydes métachloroorthonitrobenzoïques (fondant à 78° ou huileuse) ou métabromoorthonitrobenzoïques (fondant à 73-74° ou huileuse) ;

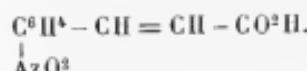
3^e Transformation de l'aldéhyde orthonitrochloro ou bromobenzoïque préparée d'après 2^e, en indigo chloré ou bromé d'après les méthodes connues, dépendant du brevet 19768.

Voici maintenant les formules de constitution de ces dérivés divers, qui expliqueront les différentes synthèses.

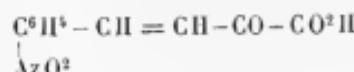
Nous avons déjà dit que l'indigotine est formée de deux noyaux symétriques :



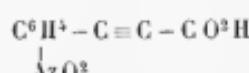
L'acide orthonitrocinnamique :



L'acide orthonitrocinnamylformique :

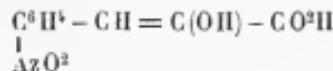


L'acide orthonitrophénylpropionique :



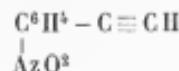
et l'acide orthonitrophényloxyacrylique (tout en faisant remarquer que la place

de l'oxhydryle n'est pas fixée d'une manière définitive).

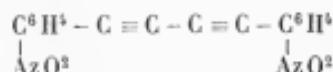


en perdant de l'acide carbonique et de l'eau, et fixant de l'hydrogène, conduisent facilement à la formule précédente.

Il en est de même du nitrophénylacétylène



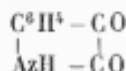
et du dinitrodiphényldiacétylène



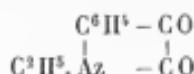
D'autre part, l'isatine est l'anhydride interne (lactime) de l'acide orthoamido-phénylglyoxylique



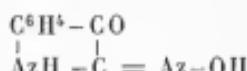
Et la pseudoisatine



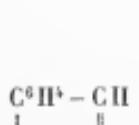
qui est la lactame du même acide, n'existe pas à l'état de liberté, et on ne connaît que ses dérivés, l'éthylpseudoisatine, par exemple,



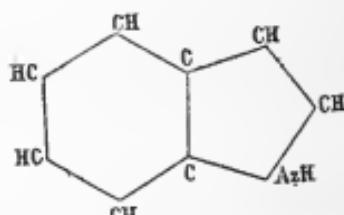
et la pseudoisatine α -oxyme, auquel on donnait autrefois la constitution d'un nitrosoindoxyle



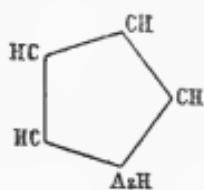
Tous ces composés dérivent d'un même noyau fondamental, l'indol,



ou



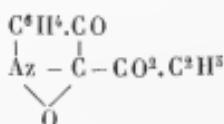
ce qui en fait une sorte d'homologue inférieur de la quinoléine et le rattache aussi à la série du pyrrhol



et des bases pyridiques avec lesquelles il offre de grandes analogies de réactions.

Dans le brevet 17656, nous relevons les composés suivants :

L'éther isatogénique, isomérique avec l'orthonitrophénylpropionate d'éthyle



et dont l'acide est inconnu à l'état libre, se transformant immédiatement au contact de l'eau en isatine ;

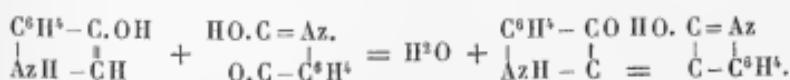
L'éther indogénique, appelé depuis indoxylque



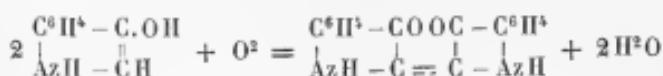
se transforme en acide correspondant, dont dérive par perte du groupe CO^2 latéral, l'indogène ou indoxyle, qui se transforme dans ses combinaisons en pseudoindoxyle



Ce composé, en se combinant avec l'isatine, donne de l'eau et de l'indirubine isomère de l'indigotine :

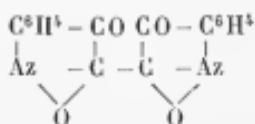


Et par simple oxydation, l'indoxyle fournit de l'indigotine :



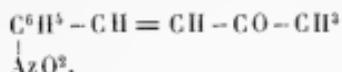
Dans le brevet 19206 se trouvent mentionnés :

La diisatogène

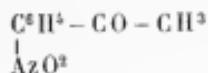


et l'indoïne, $\text{C}^{32}\text{H}^{20}\text{Az}^4\text{O}^5$, dont la formule est encore mal établie.

Le brevet 20255 repose sur la formation de la monobenzylidèneacétone orthonitrée :



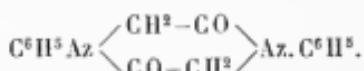
Les brevets 21592 et 23783 sur celle de l'orthonitroacétophénone



Dans un récent travail (1) M. W. Flimm a obtenu 3 à 4 p. 100 d'indigo en partant de la bromacétanilide fondue avec son poids de potasse caustique sèche, et chauffant rapidement et assez haut, jusqu'à ce que le produit ait une couleur rouge brun homogène ; on dissout dans l'eau et on ajoute de l'ammoniaque ou du sel ammoniac ; la solution devient verte, puis bleu foncé et laisse déposer l'indigo. On peut aussi redissoudre le produit dans l'acide chlorhydrique étendu et déterminer la formation de couleur par le perchlorure de fer.

Il est probable qu'il se forme comme produit intermédiaire de l'indoxyle ou du pseudoindoxyle qu'on n'a pu isoler.

En solution aqueuse, la potasse donne avec la bromacétanilide de l'aniline et de l'isocyanure de phényle ; en solution alcoolique on obtient la diphenyldicétone-pipérazine.



Dans les mêmes conditions la bromoacétoparatoluïde donne le diméthyl-indigo, tandis que le dérivé ortho correspondant ne donne pas de couleur.

La synthèse de l'indigo a encore été faite en fondant à la potasse, à l'abri de l'air, le phénylglycocolle vers 260°, jusqu'à ce qu'une tâte portée dans l'eau forme une pellicule indigo ; après refroidissement on dissout dans l'eau et on y fait passer un courant d'air ; l'indigo se dépose ; le rendement est d'environ 15 p. 100. L'acide phénylglycocolleortho-carbonique, obtenu avec les acides chloracétique et anthranilique, donne également de l'indigo par fusion à la potasse vers 180°-200°.

Ces deux procédés sont brevetés et appartiennent à la fabrique badoise (2).

En faisant réagir sur l'aniline et l'acide chloracétique la soude caustique concentrée à chaud, reprenant par l'eau et oxydant par l'air, on obtient de l'indigo, mais le rendement ne dépasse pas 9 1/2 p. 100.

Il nous reste maintenant à résumer l'histoire des corps composant le groupe indigotique :

INDOL

L'indol se forme par la distillation avec la poudre de zinc, de l'oxindol, ou par la réduction complète de l'indigotine ; on l'obtient en fondant l'acide orthonitro-

(1) *Berichte*, 1890, p. 57.

(2) Brevet allemand B. 40863 du 11 juillet 1890 et français 206982 du 17 juillet 1890.

cinnamique avec la potasse et la limaille de fer; il se forme dans la décomposition pyrogénée d'un grand nombre d'amines aromatiques mixtes, surtout de la diéthyltoluidine; enfin, avec le scatol, il est un des produits de la digestion pancréatique des matières albuminoïdes, ou se forme quand on fond celles-ci avec la potasse.

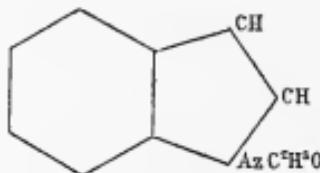
Il possède une odeur caractéristique d'excréments humains et cristallise en lamelles fusibles à 52°; il distille à 245°, en se décomposant partiellement. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante et se laisse facilement entraîner avec la vapeur d'eau. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et les hydrocarbures; sa solution alcoolique et chlorhydrique colore en rouge cerise les tissus ligneux.

En solution dans la benzine, il donne avec l'acide picrique une combinaison cristallisée en aiguilles rouges.

En suspension dans l'eau et soumis à un courant d'ozone, il se transforme partiellement en indigotine.

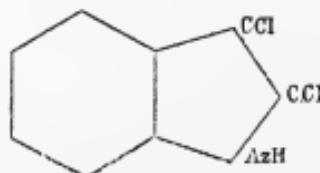
Ingéré et traversant l'organisme animal, il se transforme en acide indoxyl-sulfurique, qui, oxydé en liqueur acide, fournit l'indigo.

Chauffé avec de l'anhydride acétique à 180-200°, il donne de l'acétylindol



cristallisé en aiguilles fusibles à 182-183°:

Le dichloroindol



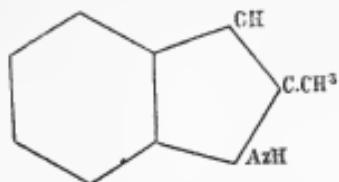
se forme par l'action du perchlorure de phosphore sur l'oxindol vers 50°. Il est à peine soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; il cristallise en lamelles fusibles à 103°. La soude et l'amalgame de sodium n'ont pas d'action; mais chauffé avec la poudre de zinc, il donne de l'indol. Il ne se combine pas à l'acide picrique et ne colore pas le ligneux. Avec la soude et l'iode de méthyle, il donne un dérivé méthylé dans le groupe AzH.

On a obtenu un polymère de l'indol fusible à 194°, isoindol ou diphenylpyrazine par l'action de l'ammoniaque sur l'acétophénone chlorée dans la chaîne latérale :



Un autre polymère, l'indoline ou diindol, a été obtenu par M. Schutzenberger en chauffant l'indigo blanc avec la baryte, la poudre de zinc et l'eau; il fond à 245° et donne des sels cristallisés, chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, picrate.

Un méthylindol



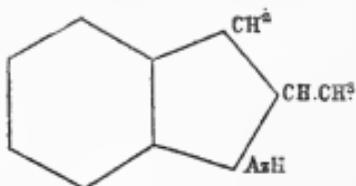
se forme par la déshydratation de l'orthoamidophénylacétone



il fond à 59° et donne un chloroplatinate et un pierate cristallisés ; chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré, il se décompose, et le liquide est coloré en rouge. Par l'addition d'une trace d'eau de chlore ou de brome, on observe une coloration bleue fugace. L'acide azoteux colore la solution acidulée en jaune. L'oxydation au permanganate de potasse engendre l'acide acétylorthoamidobenzoïque.



Par réduction à l'étain et à l'acide chlorhydrique, on obtient :



huile plus lourde que l'eau, basique, d'odeur piquante, et dont le dérivé acétylé fond à 55°.

Le scatol est isomérique avec ce méthylindol.

Brevet allemand 40889, du 7 novembre 1886, à M. NENCKI ET J. BERLINER-
BLAU. — Procédé de préparation de l'indol et du méthylcétol.

Le procédé consiste à faire agir l'aldéhyde monochloré, ou l'éther bichloré, sur l'aniline, au réfrigérant ascendant; on distille ensuite avec la vapeur d'eau et on chauffe le résidu à 210-230° pendant 4 heures. Il se forme un composé intermédiaire $C^6H^5.Az = CH.CH^2Cl$ qui fond à 136° et que l'aniline transforme en $C^6H^5.Az = CH.CH^2AzH.C^6H^5$, fusible à 103°. On laisse refroidir et on isole l'indol par l'eau et l'acide picrique.

Brevet allemand 38784, du 12 mars 1886, à l'usine de couleurs de Höchst. — Procédé de préparation de dérivés de l'indol par les combinaisons des hydrazines aromatiques avec les acétones et les aldéhydes, au moyen d'agents enlevant de l'ammoniaque.

E. Fischer et O. Hesse ont montré que les combinaisons d'acide pyruvique et des hydrazines aromatiques secondaires, chauffées avec de l'acide chlorhydrique, perdent de l'ammoniaque et se transforment en acides indolcarboniques alkylés.

En enlevant l'ammoniaque par d'autres agents que l'acide chlorhydrique, on peut étendre cette réaction à d'autres acétones, par exemple :

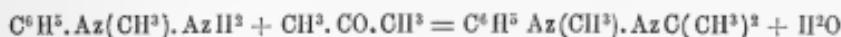


Ce corps dissous dans l'acide sulfurique concentré et chauffé au bain-marie, puis versé dans l'eau, donne le méthylcétol :

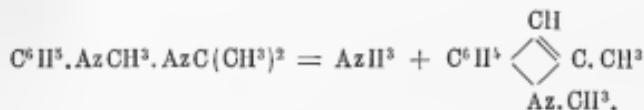


Le rendement est faible; on en obtient un bien meilleur en chauffant le composé d'acétone-phénylhydrazine avec 2 à 5 fois son poids de chlorure de zinc à 170-180°; en quelques minutes le mélange fond et se colore fortement; on le dissout dans l'eau et on distille avec la vapeur d'eau le méthylcétol qui passe incolore; le rendement dépasse 60 p. 100; le chlorure stianneux sec donne aussi un bon résultat.

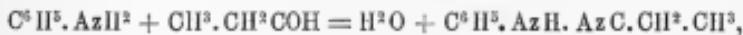
La méthylphénylhydrazine et l'acétone donnent une combinaison :



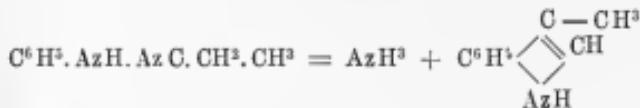
qui, chauffée quelques heures à 130° avec 5 p. de chlorure de zinc, donne par distillation avec la vapeur d'eau le diméthylindol fusible à 56° :



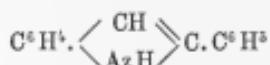
La propylidènephénylhydrazine dérivée de l'aldéhyde propylique



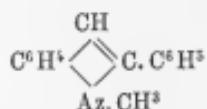
chauffée avec son poids de chlorure de zinc pulvérisé, réagit vivement; par distillation avec la vapeur d'eau on obtient du scatol.



Dans les mêmes conditions, le dérivé de l'acétophénone et de la phénylhydrazine, chauffé à 170° avec du chlorure de zinc, donne le phénylindol

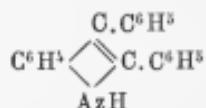


qui distille dans le vide et cristallise en lamelles incolores fusibles à 185°; avec la méthylphénylhydrazine, on obtient son dérivé méthylé.



fusible à 100°.

La combinaison de désoxybenzoïne et de phénylhydrazine fournit facilement le diphenylindol fondant à 123°

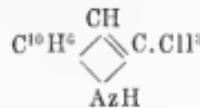


On peut obtenir beaucoup de dérivés du même genre avec les dérivés substitués de la phénylhydrazine et de la méthylphénylhydrazine et leurs homologues : cré-

sylhydrazines, xylylhydrazines, les hydrazines dérivées de la benzidine, des acides sulfoconjugués, des acides benzoïques ou de leurs dérivés alkylés.

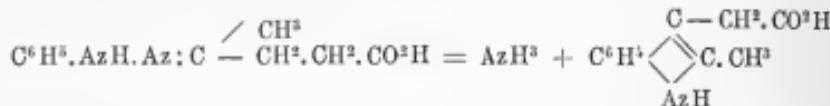
Ces réactions s'accomplissent également dans la série de la naphtaline.

En évaporant la dissolution de la β -naphthydrazine dans l'acétone, et chauffant le résidu à 170° avec du chlorure de zinc, on peut extraire par précipitation à l'eau et distillation dans le vide le méthyl- β -naphtindol.

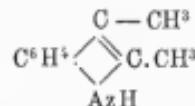


sous forme d'une huile peu colorée, qui, en présence d'acide chlorhydrique, colore le bois de sapin en violet bleu et fournit un picrate en beaux cristaux rouges.

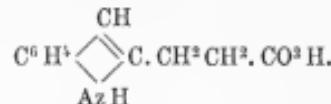
L'acide phénylhydrazine-lévulique, chauffé quelques heures à 120°-130° avec du chlorure de zinc, fournit l'acide méthylindolacétique :



qui, à 190°, perd de l'acide carbonique et se transforme en diméthylindol fusible à 103° et isomérique avec le précédent :



En même temps que le premier acide, il se fait un peu d'un autre acide qui est vraisemblablement l'acide indolpropionique.



La réaction de l'acide hydrazinepyruvique n'est pas très nette; il vaut mieux opérer avec ses éthers; par saponification, on retire alors l'acide indolcarbonique cristallisé en fines aiguilles, de la formule $\text{C}^{\text{H}} \text{H}^{\text{C}} \text{AzO}^{\text{I}}$, qui, à 220°, se décompose en acide carbonique et indol.

Le brevet indique l'emploi des composés de cette série, comme antiseptiques ou pour la préparation des matières colorantes.

Revendication. — Procédé de préparation de dérivés de l'indol par les combinaisons des hydrazines aromatiques avec les aldéhydes, les acétones, les acides acétioniques et leurs éthers au moyen d'agents enlevant de l'ammoniaque.

Comme agents enlevant de l'ammoniaque, on peut employer le gaz chlorhydrique, l'acide sulfurique à 66°, l'acide phosphorique concentré de densité 1,4, et notamment les chlorures métalliques, chlorure de zinc, chlorure stannieux, etc.

Parmi les hydrazines, conviennent les bases aromatiques primaires et secondaires, hydrazines phénylées, crésylées, xylylées, et α ou β -naphtylées, leurs dérivés sulfoconjugués, ou carboniques, par exemple acides hydrazinebenzoïques, enfin les dérivés alkylés dans l'azote des bases citées, méthyl, éthyl, phényl-phénylhydrazine.

Comme acétones, peuvent servir l'acétone et ses homologues, méthyléthyletéone, diéthyletéone, méthylpropyltéone, et les acétones aromatiques, acétophénone, benzylméthylacétone, dioxybenzoïne.

Comme aldéhydes peuvent encore être employées : aldéhyde propylique, butylique, valérique, oenanthol, aldéhyde phénylacétique.

Comme acides acétioniques, on peut prendre l'acide pyruvique ou ses éthers, l'éther acétylacétique et l'acide lévulique et ses éthers.

INDOXYLE

L'indoxyle existe naturellement sous forme de dérivé sulfurique dans l'urine des herbivores et en petite quantité dans l'urine humaine; ce dérivé, chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré, régénère l'indoxyle. On le prépare d'après le brevet 17656, où il est désigné sous le nom d'indogène.

C'est une huile qui ne se volatilise pas avec la vapeur d'eau, qui est assez stable vis-à-vis les acides, et qui, en solution alcaline, se transforme à l'air en indigo. Chauffée avec le pyrosulfate de potasse, elle donne l'indoxylsulfate de potasse, comparable au phénylsulfate, et identique au sel qui se trouve dans l'urine.

Un dérivé éthylé s'obtient en faisant fondre l'acide éthylindoxylique avec de la potasse; c'est une huile volatile avec la vapeur d'eau, dont le picrate est cristallisé, et qui, en solution alcoolique et chlorhydrique, colore le ligneux en rouge brun; on en connaît un dérivé nitrosé fusible à 84°, insoluble dans l'eau et les alcalis, qui donne la réaction de Liebermann (1) et qui, par hydrogénéation, régénère l'éthylindoxyle; chauffé avec l'acide chlorhydrique, il donne de l'indigotine avec dégagement de gaz.

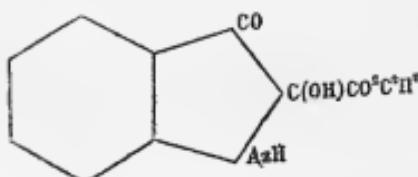
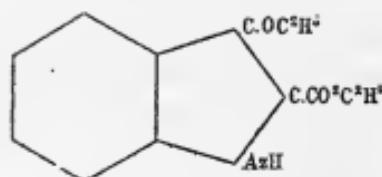
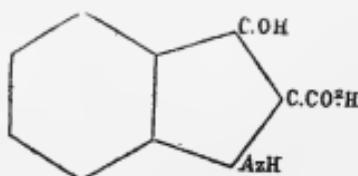
L'acide indoxylique s'obtient d'après le brevet 17656, dans lequel il est appelé acide indogénique. Il est peu soluble dans l'eau et fond à 122° en perdant de l'acide carbonique et donnant l'indoxyle. En solution alcaline diluée, il donne à l'air de l'indigo; les agents oxydants acides engendrent le même produit.

Son éther éthylique fond à 120-121° et se dissout dans les alcalis, mais se précipite de nouveau par l'acide carbonique.

La combinaison ainsi obtenue, potassique ou sodique, chauffée avec l'iode d'éthyle, donne l'éthylindoxylate d'éthyle, fusible à 98°, dont le dérivé nitrosé fond à 121°, et qui, par saponification, donne l'acide éthylindoxylique, fusible à 160°; ses solutions alcalines ne s'oxydent pas à l'air, mais il donne du bleu quand on le chauffe légèrement avec du perchlorure de fer et de l'acide chlorhydrique.

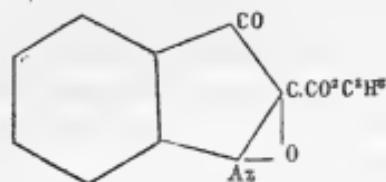
L'indoxylate d'éthyle, chauffé avec du perchlorure de fer dans certaines conditions, se transforme en indoxanthate d'éthyle, qui fond vers 107° et qui se dissout dans l'eau en jaune intense, dans l'éther avec une légère fluorescence verdâtre; l'eau bouillante le décompose un peu; son dérivé nitrosé fond à 113° en se décomposant et donne la réaction de Liebermann.

L'éther isatogénique est mentionné dans le même brevet; il cristallise en



(1) V. p. 473 et 243 : coloration bleue par un phénol et l'acide sulfurique concentré.

aiguilles jaunes fusibles à 415° et donne par réduction l'éther indoxylique.

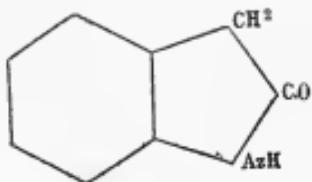


L'acide isatogénique n'a pu être obtenu; si l'on abandonne quelque temps la solution barytique de l'éther, il se forme de l'acide orthoazobenzoïque, et si l'action est ménagée, on obtient en même temps un produit intermédiaire qui paraît être un acide orthoazophénylglyoxylique.

phénylglyoxylique, et qui donne avec la benzine et l'acide sulfurique la même coloration rouge que l'acide phénylglyoxylique.

OXINDOL

Ce composé, isomérique avec l'indoxyle, est le lactame (1) de l'acide orthoamidophénylacétique.

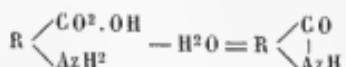


Il est assez soluble dans l'eau chaude et cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 120°. On peut en distiller de petites quantités sans décomposition. Exposé à l'état humide à l'air, il se transforme peu à peu en dioxindol. Il donne un sel d'argent peu soluble, qui, en solution ammoniacale, se réduit à la longue à l'ébullition en formant miroir; par contre, il donne aussi un chlorhydrate cristallisé et soluble dans l'eau. L'eau bromée le transforme en bromoxindol, fusible à 176° et soluble sans altération dans la potasse; un excès d'eau de brome donne le tribromoxindol. L'anhydride acétique transforme l'oxindol en acétyloxindol, soluble dans l'eau chaude et fusible à 126°, qui, dissous dans la soude faible, fixe peu à peu de l'eau et régénère l'acide orthoacétylamidophénylacétique.

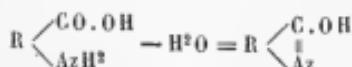
En nitrant l'oxindol par le mélange d'acides nitrique et sulfurique, on obtient le nitroxindol, qui se décompose à 175° et se dissout en orange dans les alcalis.

Par l'acide nitreux on obtient le nitrosoxindol, peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis en rouge brun, et dont le composé argentique est insoluble et

(1) On appelle *lactames* les anhydrides internes des acides amidés formés aux dépens de l'hydroxyde, comme les lactones pour les acides hydroxylés, de la manière suivante :



Tandis que les *lactimes* se forment aux dépens de l'oxygène du CO,



rouge foncé; le brome en excès engendre un dérivé tribromé fusible à 162°; les agents réducteurs le transforment en amidoxindol.

DIOXINDOL

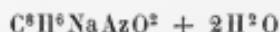
C'est la lactame ou lactime de l'acide orthoamidophénylglycolique



On l'appelle également acide hydrindique; c'est le premier produit de réduction de l'isatine par la poudre de zinc. Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 180° en un liquide violacé, se décomposant à 195°, et peu solubles dans l'eau et l'alcool; à l'air, il s'oxyde en donnant de l'isathyde, puis de l'isatine. Les agents réducteurs le transforment en oxindol. Il se combine aux acides; le chlorhydrate est soluble et cristallisé; le sulfate acide



forme une masse cristalline radiée. Il se combine également aux bases en donnant des sels généralement monobasiques et cristallisés; le sel de soude



cristallise en écailles argentées très solubles; le sel de baryte



est peu soluble dans l'eau; le sel d'argent forme un précipité blanc cristallin. L'anhydride acétique fournit un dérivé acétylé fusible à 127°. Le chlore et le brome donnent des dérivés substitués.

Le dérivé nitrosé fond vers 300°, est peu soluble dans l'eau et donne des sels mono et bibasiques, par exemple un sel acide d'ammoniaque



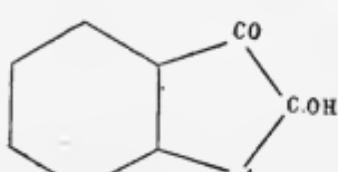
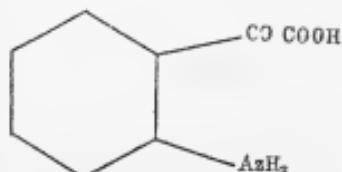
peu soluble et un sel neutre d'argent



insoluble; le sulfate ferreux et la potasse le réduisent en azodioxindol $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^2$.

ISATINE

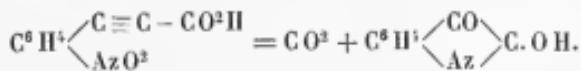
Nous avons vu que l'isatine est la lactame de l'acide orthoamidophénylglycolique



On l'obtient par oxydation de l'indigo, par exemple, en chauffant à l'ébullition

50 p. d'indigo broyé avec 150 p. d'eau, retirant du feu et ajoutant peu à peu de l'acide nitrique (environ 32 p. d'acide de densité 1,33) jusqu'à ce que le bleu ait disparu. On épouse le résidu par l'eau bouillante, qui laisse cristalliser l'isatine; on la purifie par dissolution dans la potasse, précipitation par un acide et cristallisation dans l'alcool.

Elle se forme aussi par l'oxydation de l'amidoxindol, ou en chauffant avec les alcalis l'acide orthonitrophénylpropionique, il se produit dans ce cas une singulière transposition moléculaire :



C'est même un excellent mode de préparation. On peut aussi transformer l'acide orthonitrophénylpropionique en acide isatogénique isomère par l'action de l'acide sulfurique concentré, transformation qui s'opère comme celle de l'éther correspondant (brevet 17656); en versant dans l'eau cette solution sulfurique, on obtient de grandes quantités d'isatine.

Enfin l'isatine s'obtient en oxydant au permanganate le carbostyryle.

L'isatine fond à 200-201°. Elle se dissout dans les alcalis en violet intense en donnant des sels cristallisés qui, par la chaleur, se transforment en isataxes jaunes; le sel d'argent est un précipité rouge, qui se combine à l'ammoniaque; on obtient une combinaison semblable en précipitant par l'acétate de cuivre une solution ammoniacale d'isatine; il se forme un précipité brun de la composition $(\text{C}^{\delta}\text{H}^{\beta}\text{AzO}^{\alpha})_2\text{Cu}^2(\text{AzH}^{\beta})^2$.

Chaussée avec la potasse concentrée, elle donne de l'aniline.

Les agents réducteurs fixent à froid de l'hydrogène et donnent de l'hydro-isatine incolore, absorbant rapidement l'oxygène de l'air pour régénérer l'isatine; à chaud, il se forme du dioxindol ou, si la quantité d'eau est insuffisante, de l'isathdehyde.

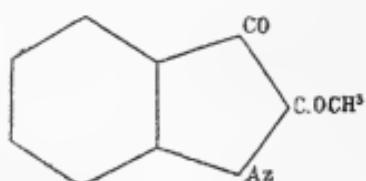
Elle se combine aux bisulfites alcalins; la combinaison potassique



est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

L'isatine possède la propriété curieuse de se combiner aux phénols et amines aromatiques en perdant de l'eau; par exemple, en mélangeant à froid de l'acide sulfurique et de la benzine chargée de thiophène, et ajoutant de l'isatine, il se fait de l'indophénine, corps doué d'une couleur bleue superbe; cette coloration est encore sensible avec 1/2000° de milligramme d'isatine. Du reste, l'acide phényl-glyoxylique donne dans le même cas une coloration violette.

La méthylisatine



s'obtient en faisant agir l'iode de méthyle sur l'isatine argentique; elle fond à 101°.

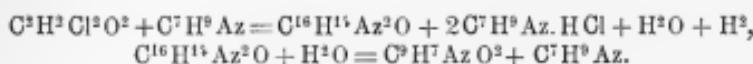
L'acétylisatine fond à 141°.

Brevet 25136, du 2 mars 1883, à PAUL J. MEYER, à Berlin, cédé à la fabrique F. BAYER, d'Elberfeld. — Procédé de préparation de l'isatine et d'isatines substituées, et leur transformation en indigos substitués.

Revendications. — 1^o La préparation de l'isatine ou des isatines substituées par les acides acétiques dihalogénés, leurs amides ou aldéhydes, ou les acétones dihalogénées d'une part, et des amines désignées dans le brevet d'autre part, par fusion directe du mélange ou ébullition de leurs solutions, et traitement du produit de la réaction par les acides ou bases fortes;

2^o La transformation des isatines substituées ainsi obtenues (isatine méthylée, diméthylée, triméthylée, naphtylée, leurs produits de substitution halogénés ou alkylés et isatine amidée et méthylamidée) en indigo substitué par réduction de leurs chlorures.

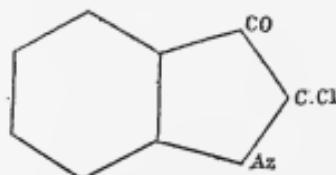
Par exemple, on mélange 1 partie d'acide dichloracétique avec 3,3 parties de paratoluidine, et on chauffe en vase ouvert à 100° jusqu'à ce que le mélange soit épais ou même solide. La masse est lavée à l'eau et traitée par l'acide chlorhydrique froid ou tiède, qui agit sur le produit intermédiaire formé (imésatine) pour former de l'isatine méthylée :



Les amines citées dans le brevet sont : l'aniline, toluidine, xylidine, cumidine, naphtylamine, leurs dérivés alkylés ou halogénés (chlorés, bromés, iodés, méthylés, éthylés), ou les diamines correspondantes (phénylène-diamines, crésylène-diamines).

Brevet allemand 27979, du 22 décembre 1883, à la fabrique F. BAYER, d'Elberfeld, addition au brevet précédent 25136. — Il est préférable de faire réagir les produits en solution alcoolique ou benzénique, puis laisser la masse s'oxyder à l'air. On peut aussi se servir des sels alcalins ou des éthers acétiques dihalogénés, et alors ne prendre que 3 molécules d'amine au lieu de 4.

En faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'isatine, on obtient le composé :



fusible à 180° en se décomposant, et qui donne l'indigotine par la poudre de zinc et l'acide acétique.

Au contraire, l'isatine, en suspension dans l'eau, donne avec le chlore une chlorisatine renfermant le chlore dans le noyau phénylique.

La nitroisatine s'obtient en dissolvant l'isatine dans 10 p. d'acide sulfurique, refroidissant fortement, et ajoutant peu à peu du salpêtre. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble en orange dans la potasse, et fond vers 226°; le perchlorure de phosphore donne un chlorure que l'acide iodhydrique transforme en nitro-indigotine.

L'acide isatinesulfureux se prépare en oxydant le carmin d'indigo par le bi-

chromate de potasse et l'acide sulfurique. C'est un acide monobasique assez énergique dont les sels sont cristallisés et jaunes ou rouges; ceux des terres alcalines et des métaux lourds sont peu solubles dans l'eau.

Acide isatique. — C'est l'acide orthoamidophénylglyoxylique. Il est très instable et perd très facilement de l'eau. Nous avons vu plus haut que son sel de potasse se forme par l'ébullition de la solution potassique d'isatine, en même temps que la couleur de la liqueur passe du violet au jaune.

On l'obtient aussi en réduisant l'acide orthonitrophénylglyoxylique par le sulfate de fer et la potasse.

Le sel de potasse forme des cristaux jaune clair solubles. Le sel de baryte est en lamelles aussi peu solubles à froid qu'à chaud. Son dérivé acétyle fond à 160°.

PHÉNYLACÉTYLÈNE

On l'obtient facilement par la distillation sèche du phénylpropiolate de baryte; il se forme en chauffant à 120° avec de l'eau de l'acide phénylpropiolique, et enfin en chauffant avec la potasse le dibromure de styrol, ou le corps



dérivé de l'acétophénone.

Il a pour formule $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} \text{H}$; c'est une huile bouillant à 139-140°.

Il donne des dérivés métalliques; par exemple, avec le sodium, en solution dans l'éther anhydre, il donne un composé $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CNa}$ inflammable à l'air et qui fixe l'acide carbonique pour régénérer le phénylpropiolate de soude. La combinaison argentique est insoluble et détone à 100°.

La combinaison cuivreuse s'obtient en mélangeant les solutions alcooliques de carbure et de chlorure cuivreux ammoniacal; elle détone par la chaleur, et par l'air ou les oxydants donne le diphenyldiacétylène



qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 97°; ne donne plus de composés métalliques, et se combine à l'acide picrique en donnant de beaux cristaux rhombiques fondant à 108°.

L'orthonitrophénylacétylène s'obtient en chauffant l'acide orthonitrophénylpropiolique à 150° au réfrigérant ascendant, puis distillant à la vapeur; il fond à 81° et se dissout bien dans l'eau chaude et l'alcool. Par réduction, il donne un dérivé amidé huileux, dont l'odeur rappelle celle de la naphtaline, qui colore les tissus ligneux en jaune; la combinaison cuivreuse est jaune; le composé argentique, jaune clair, se décomposant à l'air et par la chaleur; par l'anhydride acétique, on a un dérivé acétyle fusible à 73° et dont le composé cuivreux est jaune.

La combinaison cuivreuse de l'orthonitrophénylacétylène (p. 291), oxydée par le ferricyanure de potassium alcalin, donne l'orthodinitrodiphényldiacétylène qui cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 212° en se décomposant.

En traitant ensemble par le ferricyanure, les combinaisons cuivreuses du phénylacétène et de l'orthonitrophénylacétène, on obtient le composé

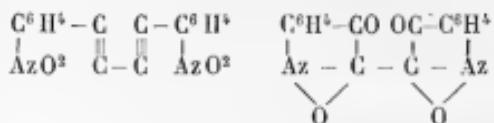


en lamelles jaunes fusibles à 154-155°.

Les dérivés amidés du diphenyldiacétène ne s'obtiennent que par voie indirecte; par exemple, l'orthodiamidotiphényldiacétène s'obtient en oxydant la combinaison cuivreuse du dérivé acétyle de l'amidophénylacétène; on a un produit diacétyle fusible à 231°, cristallisé en longues aiguilles blanches qui se colorent en rose à l'air. Par saponification à l'eau, on obtient de longues aiguilles insolubles dans l'eau, fondant à 128°, et donnant des sels solubles et cristallisés, diacides.

DÉSATOGÈNE

Il est isomérique avec le dinitrodiphényldiacétylène :



On l'obtient en faisant une bouillie d'acide sulfurique et d'orthodinitrodiphénylodiacétène, très finement divisée, et ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique fumant jusqu'à solution complète; on filtre sur du coton de verre et on laisse couler goutte à goutte ce liquide dans de l'alcool glacé; la diisatogène se précipite en aiguilles rouges. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther; le chloroforme le dissout à peine; son meilleur dissolvant est la nitrobenzine.

Il se transforme très facilement en indigo, par le procédé indiqué dans le brevet 19266. Il suffit de le faire bouillir avec de l'eau de baryte pour obtenir de l'indigotine, une partie de la matière étant réduite aux dépens de l'autre. L'étain et l'acide chlorhydrique donnent une matière jaune amorphe, peut-être la combinaison stannique de l'indigo blanc.

ALDÉHYDE CINNAMIQUE

Elle existe naturellement dans les essences de cassia et de cannelle : pour l'extraire, on agite celles-ci, dissoutes dans l'alcool, avec le double de leur volume de bisulfite de soude concentré à 50 p. 100 ; le composé cristallin formé est lavé à l'alcool et décomposé par l'acide sulfurique dilué de son volume d'eau ; on distille l'aldéhyde à la vapeur, on l'extrait par l'éther et on la fractionne dans le vide.

On peut la préparer synthétiquement en condensant 2 p. d'aldéhyde benzoïque et 3 p. d'aldéhyde acétique avec 180 p. d'eau et 2 p. de lessive de soude à 10 p. 100, pendant 8 à 10 jours, à une température d'environ 30°, en agitant fréquemment. Le produit est épuisé par l'éther, qu'on distille; on fractionne le résidu dans le vide.

C'est un liquide incolore, plus lourd que l'eau, insoluble, volatil avec légère décomposition, distillant à 130° dans un vide de 3 à 4 mm.

Son dérivé hydrazinique fond à 168°.

Avec l'acétone et la soude, elle se condense en cinnamylacétone



fusible à 68°, et en dicinnamylvinylacétone



qui fond à 142°.

L'acide nitrique engendre deux dérivés nitrés : l'un ortho, fusible à 127°; l'autre para, fondant à 144°, qu'on peut aussi préparer en condensant les aldéhydes nitrobenzoïques correspondantes avec l'aldéhyde et la soude.

ACIDE CINNAMIQUE

On le trouve à l'état naturel dans les baumes de Tolu et du Pérou, partie à l'état libre, partie à l'état d'éther benzylique ; et dans le baume de styrax liquide, partie à l'état libre, partie à l'état d'éther de la styracine qui est l'alcool cinnamique.

L'acide cinnamique est l'acide phénylacrylique



Bertagnini l'a obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzoïque, et Perkin en chauffant 3 p. d'aldéhyde benzoïque avec 3 p. d'acétate de soude et 10 p. d'anhydride acétique.

D'après le brevet 17467, du 14 août 1880, et son addition n° 48232, du 16 février 1881, la Badische Anilin und Soda Fabrik prépare l'acide cinnamique en chauffant 1 p. de chlorobenzol avec 2 à 3 p. d'acétate de soude ou de potasse (ou leur mélange) fondu ou pulvérisé, à 180 ou 200°, dans un autoclave ou dans une chaudière munie d'un réfrigérant descendant et d'un agitateur, pendant 10 à 20 heures. On reprend par l'eau, on rend alcalin par la soude et on distille à la vapeur les huiles qui restent, puis on précipite par l'acide chlorhydrique. Il est préférable de séparer d'abord le cinnamate de soude par concentration et cristallisation, ce qui permet de régénérer l'acétate.

On peut remplacer le chlorobenzol par le bromobenzol ; enfin, obtenir des acides cinnamiques substitués par l'emploi de dérivés substitués du chlorobenzol ou bromobenzol.

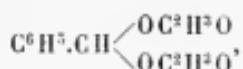
L'équation est :



La fabrique de couleurs de Höchst a breveté (1) la fabrication de l'acide cinnamique par un procédé un peu différent :

(1) Brevet allemand 18064, du 19 janvier 1881, et König, brevet anglais 289, du 22 janvier 1881.

On chauffe 6 heures à 120-140° 30% de chlorobenzol avec 90kg d'acétate de plomb anhydre, et, au bout de ce temps, on ajoute 30% d'acétate de soude anhydre en montant à 180-200° et maintenant 18 à 20 heures. Il se fait d'abord une diacétine d'aldéhyde benzoïque



qu'on peut, d'ailleurs, à ce moment, isoler par l'éther et que l'acétate de soude transforme en acide cinnamique. Après refroidissement, on épuise par 30% de carbonate de soude et 300l d'eau, et on en extrait l'acide cinnamique.

Enfin, un autre brevet de la fabrique de couleurs de Höchst (1) repose sur l'action des hypochlorites ou hypobromites alcalins sur la benzylidène-acétone.



On chauffe à une douce chaleur 15 p. de benzylidène-acétone avec une solution de 48 p. de brome dans 650 p. de soude à 4 p. 100. Quand on n'obtient plus la réaction des hypobromites, on laisse déposer le bromoformé, puis on précipite l'acide cinnamique.

Avec le dérivé orthonitré de la benzylidène-acétone, on obtient l'acide orthonitrocinnamique.

L'acide cinnamique est soluble dans 3.500 p. d'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et l'alcool, et cristallise en aiguilles ou en prismes fusibles à 133°. Il bout à 290°. Ses sels sont monobasiques; on connaît aussi des sels acides de potasse, de soude et d'ammoniaque peu solubles.

Le sel de chaux $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2)^2\text{Ca} + 3\text{aq.}$ se dissout à 170° dans 608 p. d'eau.

Les sels de plomb et d'argent sont à peine solubles.

Le cinnamate de méthyle fond à 33° et bout à 245°.

Le cinnamate d'éthyle est liquide et bout à 268°.

Breret français 204686, du 29 mars 1890, à la Cie PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, et allemand 53671, du 26 mars 1890, à l'USINE DE COULEURS DE HÖCHST.
— Procédé de préparation du cinnamate d'éthyle.

Dans l'éther acétique pur refroidi à 0°, on introduit du sodium métallique, puis peu à peu de l'aldéhyde benzoïque en surveillant l'échauffement; quand tout le sodium est transformé, on ajoute la quantité d'acide acétique correspondant au sodium, on étend d'eau, on décante l'éther qu'on séche et qu'on rectifie; on recueille les parties qui distillent entre 260° et 275°.

Le cinnamate de benzyle fond à 39° et bout au-dessus de 300° en se décomposant.

Le chlorure de cinnamyle $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCl}$ fond à 33°, il bout à 170°, sous une pression de 58mm. Le cyanure de cinnamyle fond à 114°.

La styracine ou cinnamate de cinnamyle fond à 44°.

L'anhydride cinnamique est à peine soluble dans l'alcool et fond à 127°.

(1) N° 21162, du 2 juillet 1882.

L'acide cinnamique est un acide non saturé et, comme tel, peut fixer du chlore, du brome, de l'acide chlorhydrique, bromhydrique, de l'hydrogène, etc., en donnant les dérivés correspondants de l'acide phénylpropionique. Avec l'acide hypo-chloreux, il donne l'acide phénylchlorolactique.

Fondu avec la potasse, l'acide cinnamique se scinde en acides benzoïque et acétique.

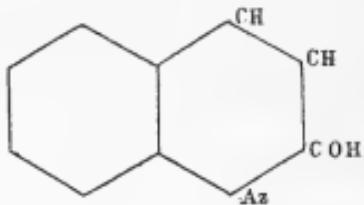
ACIDE ORTHONITROCINNAMIQUE

Pour le préparer par l'acide cinnamique, on introduit peu à peu, et en agitant, 1 p. de cet acide dans 6 p. d'acide nitrique fumant, de densité 1,50, refroidi à 0°. On verse ensuite cet acide sur de la neige ou de la glace, et on filtre les acides précipités ; on les lave à l'eau et à l'alcool froid, puis on les reprend par l'alcool bouillant qui laisse la majeure partie du dérivé para insoluble ; le mélange d'acides en solution alcoolique est éthérifié par l'acide chlorhydrique gazeux ; il se sépare de l'éther para cristallisé ; on précipite après quelque temps le liquide par l'eau ; on lave à l'ammoniaque extrêmement diluée, puis à l'eau ; on sèche et on fait cristalliser ; le liquide est évaporé et repris par l'éther froid qui, par évaporation, abandonne l'orthonitrocinnamate d'éthyle pur, cristallisé, fusible à 44°, dont par saponification l'on obtient l'acide pur.

Il se produit également par l'action de l'acétate de soude sur l'aldéhyde orthonitrobenzoïque ou mieux sur l'orthonitrochlorobenzol, obtenu en chlorant à chaud l'orthonitrotoluène.

Cet acide est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, et fond à 240° ; son éther éthylique fond à 44°.

Il donne un acide amidocinnamique quand on le chauffe avec l'eau de baryte en excès et du sulfate ferreux ; le sel barytique formé est purifié par cristallisation, redissous dans l'eau chaude et décomposé par l'acide chlorhydrique ; à froid, il se dépose des aiguilles jaunes fusibles à 158-159°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il perd de l'eau et donne son anhydride interne, ou sa lactime, le carbostyrole :

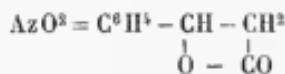


qui se trouve être une oxyquinoléine, et qui s'obtient également en réduisant par le sulfhydrate d'ammoniaque aqueux l'orthonitrocinnamate d'éthyle.

L'acide orthonitrocinnamique, chauffé à 100° avec de l'acide acétique saturé d'acide bromhydrique, se transforme en acide orthonitro-β-bromophénylpropionique

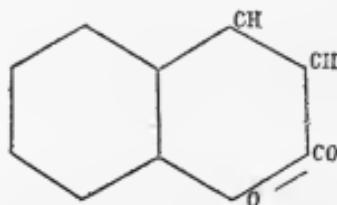


en cristaux jaunâtres, fusibles à 139-140°, insolubles dans la benzine, stables vis-à-vis des acides. Traité par le carbonate de soude en excès, il se transforme en acide orthonitrophényl-β-lactique, cristaux jaunes, fusibles à 226°; cet acide est très stable et, par l'acide sulfurique concentré, se colore en bleu avec formation d'indoïne; son éther méthylique fond à 53°. En même temps, la solution sodique laisse déposer 40 p. 100 de la lactone de cet acide, fusible à 124° en se décomposant, et que l'eau bouillante décompose en orthonitrostyrol volatil, en indoxyle séparable par l'éther et en indigotine. Les agents réducteurs la transforment en hydrocarbostyrole. Cette lactone a pour formule



COUMARINE

L'acide amidocinnamique, traité par l'acide nitreux, donne l'acide orthoxy-cinnamique ou plutôt son anhydride interne, la coumarine :



qui a pris une grande importance en parfumerie et que nous mentionnons à cette place en passant.

Elle se trouve naturellement dans la fève Tonka, dans le melilotus officinalis, dans l'asperula odorata et dans l'anthoxanthum odoratum; mais on la prépare industriellement en chauffant l'aldéhyde salicylique avec l'acétate de soude fondu et l'anhydride acétique. Elle cristallise en prismes brillants, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 67° et distillant à 290°.

Traité par l'amalgame de sodium en solution alcoolique, elle donne l'acide hydrocoumarique $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6$ et son anhydride l'hydrocoumarine $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$, fusible à 222°. En solution aqueuse, on obtient l'acide coumarique, fusible à 195° et dont les sels alcalins, se dissolvant dans l'eau, ont une magnifique fluorescence, et l'acide mélilotique, hydroorthocoumarique ou orthoxyphénylpropionique, contenu naturellement dans le mélilot, $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3$, fusible à 82°, et qui donne pareillement un anhydride fusible à 23°.

DIBROMURE D'ACIDE ORTHONITROCINNAMIQUE

Ce composé s'obtient en faisant agir le brome en vapeurs ou liquide sur l'acide ortho-nitrocinnamique, d'après le brevet 41857; la lumière solaire retardé l'absorption des vapeurs de brome. Il cristallise de l'eau chaude en lamelles presque

insolubles dans l'eau froide, de la benzine en aiguilles courtes. Il fond vers 180° en se décomposant et donnant des traces d'indigo. Chauffé avec de l'eau, il se décompose peu à peu; avec de la soude, il se transforme d'abord en acide orthonitrophénylpropiolique, puis en isatine; en présence de poudre de zinc, il se fait de l'indol.

L'éther méthylique de cet acide fond à 98°.

ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE

Glaser l'a obtenu en chauffant le styrol bromé avec du sodium et de l'acide carbonique. Il est probable qu'il se fait du phénylacétylène



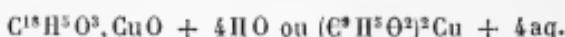
qui, comme nous l'avons vu, sous l'action du sodium, donne le composé $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CNa}$, susceptible d'absorber directement l'acide carbonique en donnant le phénylpropiolate de soude $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Na}$.

On l'obtient plus simplement en traitant par la potasse alcoolique le dibromure d'acide cinnamique.

Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 136-137°, et commence à se sublimer à cette température. Dans l'eau, il fond déjà à 80° en une huile qui se dissoit ensuite.

Chauffé avec l'eau à 120°, il se scinde complètement en acide carbonique et phénylacétylène. Cette scission commence déjà à 100°, quand on fait bouillir longtemps la solution aqueuse de l'acide ou de ses sels, surtout de celui de baryte.

Les sels alcalins sont solubles et anhydres à 100°; le sel de baryte cristallise avec des proportions variables d'eau de cristallisation. Le sel de cuivre



est peu soluble dans l'eau froide et devient vert à 80-90° en perdant de l'eau. Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau.

ACIDE ORTHONITROPHÉNYLPROPIOLIQUE

Le dibromure d'acide orthonitrocinnamique est bien plus facile à se décomposer par les alcalis que le produit précédent non nitré; la transformation s'opère à la longue à froid. On peut faire cristalliser l'acide dans l'eau bouillante; mais il faut éviter de chauffer trop longtemps; l'acide se décompose, même en partie, par la dessiccation.

Il cristallise en aiguilles ou lamelles, qui se colorent par la chaleur et se décomposent brusquement à 155-156° en se boursouflant. Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, peu soluble

dans le chloroforme, à peine dans l'éther de pétrole et le sulfure de carbone.

Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau et peu solubles dans un excès d'alcali. Les sels alcalino-terreux sont peu solubles dans l'eau froide. Le sel d'argent est insoluble et détone violemment par la chaleur.

L'éther éthylique fond à 60°.

L'ébullition avec les alcalis change l'acide en isatine ; l'acide sulfurique le transforme en son isomère l'acide isatogénique, puis en isatine ; cette réaction est plus nette avec son éther (p. 289), qui est réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque en éther indoxylique. En chauffant l'acide avec les réducteurs alcalins, on a l'indigotine ; avec l'acide sulfurique et le sulfate ferreux, l'indoïne, qui se forme également quand on fait réagir l'acide orthonitrophénylpropiolique sur l'indoxyle ou l'acide indoxylique en présence d'acide sulfurique, tandis qu'en présence du carbonate de soude, ils engendrent à chaud l'indigotine.

ACIDE ORTHOAMIDOPHÉNYLPROPIOLIQUE

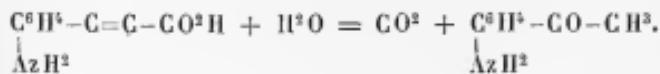
On dissout 1 p. de l'acide précédent, orthonitré, dans un excès d'ammoniaque, et on ajoute peu à peu une solution saturée de 10 parties de sulfate ferreux en maintenant toujours un petit excès d'ammoniaque. La réduction est complète, quand le précipité rouge brun passe au brun noir. On filtre et on précipite par la quantité exactement nécessaire d'acide chlorhydrique ; on lave à l'eau et on fait sécher.

Cet acide est insoluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole ; peu soluble dans l'éther, un peu plus dans l'alcool froid et surtout chaud ; il se dissout dans les acides. Vers 125-130°, il se décompose brusquement en donnant l'orthoamidophénylacétène.

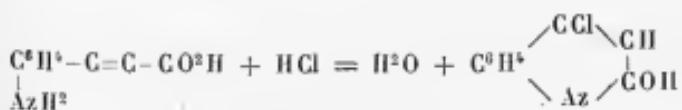
Si on fait bouillir un moment l'acide orthoamidophénylpropiolique avec de la potasse et qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, on observe une coloration rouge fuchsine superbe, qui disparaît par un excès d'acide et reparait par les alcalis.

Les sels alcalins de cet acide sont extrêmement solubles, le sel de baryte un peu moins, le sel d'argent est insoluble, jaunâtre, noircissant à la lumière et détone faiblement par la chaleur. L'éther éthylique fond à 55°.

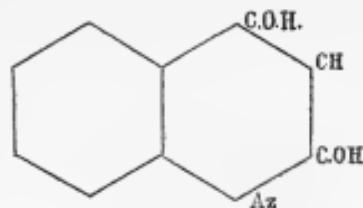
Chauffé avec l'eau, cet acide se scinde en acide carbonique et orthoamidoacétophénone



Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il fournit le γ -chlorocarbstyryle



Enfin en faisant agir 5 minutes l'acide sulfurique concentré à 44°, on obtient le γ -oxycarbostyrole.



ORTHONITROACÉTOPHÉNONE

En traitant longuement et à froid l'acétophénone (p. 202) par l'acide nitrique fumant, on obtient le dérivé méta fusible à 80°; mais si on introduit rapidement 5 à 7% d'acétophénone finement pulvérisé dans 70 à 80% d'acide nitrique fumant chauffé à 50-60° et qu'aussitôt que la réaction devient vive, on verse le tout dans l'eau, on obtient un mélange de dérivés méta et ortho, dont Engler et Emmerling se sont servis pour obtenir pour la première fois l'indigo synthétique, en 1870, en chauffant ce mélange avec de la chaux et de la poudre de zinc.

Gevekoht l'obtient en saponifiant l'éther α -nitrobenzoylacetylacétique.

C'est une huile presque insoluble dans l'eau.

Le chlorure de benzyle la transforme en dérivé benzylé fusible à 80°, dont la nitrosamine $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Az} (\text{AzO}) \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, fondant à 54-55°, chauffée au bain-marie avec l'acide sulfurique, fournit des flocons bleus d'un dérivé de l'indigo mal étudié.

ORTHOAMIDOACÉTOPHÉNONE

On l'obtient soit par réduction du dérivé nitré ci-dessus, soit en agitant 1 p. d'acide orthoamidophénylpropionique avec 100 p. d'eau et faisant passer un rapide courant de vapeur. Il distille une huile qu'on dissout dans l'alcool et dont on sépare une petite portion d'amidophénylacétylène par le chlorure cuivreux ammoniacal; on évapore et on épouse par l'éther.

Elle se forme aussi quand on traite l'orthoamidophénylacétylène par l'acide sulfurique dilué.

C'est une huile qui bout à 242-245°. Elle se combine aux acides; le sulfate et le chlorhydrate sont solubles, le chloroplatinate est peu soluble dans l'eau froide et se décompose dans l'eau chaude; le dérivé acétylé fond à 76°.

MONOBENZYLIDÈNE-ACÉTONE

On l'appelle aussi acétocinnamone. On l'a obtenue en distillant un mélange d'acétate et de cinnamate de chaux, ou bien en traitant l'aldéhyde cinnamique soit par la soude et l'iode de méthyle, soit par l'alcool méthylique et le

chlorure de zinc. Mais le meilleur procédé consiste à condenser un mélange d'acétone et d'aldéhyde benzoïque, en présence d'anhydride acétique et de chlorure de zinc, ou d'alcali. Par exemple, on mélange 10 p. d'aldéhyde benzoïque, 20 p. d'acétone et 900 p. d'eau, et on verse ce mélange, en agitant vivement, sur 10 p. de soude à 10 p. 100. On chauffe légèrement pour terminer la réaction, qui se fait à froid en 3 ou 4 jours. On épouse par l'éther et on distille dans le vide pour séparer un peu de dibenzylidèneacétone. Le rendement est d'environ 85 p. 100 de l'aldéhyde benzoïque.

On peut aussi prendre 138 p. d'aldéhyde benzoïque, 276 p. d'acétone, 1.000 p. d'eau et 442 p. d'alcool à 96°, puis ajouter 14 p. de soude dans 140 p. d'eau : on évite ainsi la masse de liquide.

Elle fond à 41° et bout à 260°, ou, sous une pression de 25^{mm}, à 151-153°. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine ; bien moins dans l'éther de pétrole. L'acide sulfurique la dissout avec coloration orange. Le bisulfite donne une combinaison cristallisée. Elle fixe une molécule de brome et fournit un dibromure cristallisé, peu soluble dans l'alcool et fondant à 124°.

En présence de soude caustique, l'aldéhyde benzoïque la transforme en dibenzylidèneacétone ou cinnamone



fusible à 112°, que l'acide nitrique mélangé d'acide sulfurique transforme en dérivés nitrés, ortho et para, celui-ci à peine soluble dans l'alcool, qui dissout facilement l'ortho ; ce dernier donne avec les alcalis de l'indigo.

ACIDE CINNAMYLFORMIQUE

Son nitrile se prépare en chauffant à 400° le chlorure de cinnamyle avec le cyanure d'argent ; il fond à 114° ; la potasse le décompose en acides cinnamique et cyanhydrique ; l'acide chlorhydrique à froid en solution acétique donne un mélange d'acide cinnamique et d'amide cinnamylformique ; l'acide correspondant ne peut être obtenu pur par ce moyen. On l'obtient facilement par la méthode indiquée dans le brevet 19768, en mélangeant 1 molécule d'aldéhyde benzoïque et 1 molécule d'acide pyruvique, refroidissant fortement, saturant de gaz chlorhydrique et laissant digérer quelques jours. On lave le produit à l'eau glacée et on dissout le précipité dans le carbonate de soude ; cette solution est abandonnée au repos jusqu'à ce qu'elle ait déposé une matière gélatineuse jaunâtre, insoluble dans l'éther et les alcalis ; on filtre, on épouse par l'éther pour enlever l'aldéhyde benzoïque non attaquée, et on acidule ; on épouse par l'éther qu'on laisse évaporer. Il reste une huile jaune, acide, qui se prend peu à peu à l'air sec en une masse gommeuse peu soluble. Ses sels sont en général peu stables ; les sels alcalins sont solubles et donnent des précipités avec les sels métalliques, sauf ceux de mercure.

L'acide orthonitrocinnamylformique est décrit dans le brevet 19768 : on n'en sait guère plus que ce que dit le brevet.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE L'INDIGOTINE

Indigotine dibromée. — La bromisatine est chauffée avec son équivalent de perchlorure de phosphore et 8 à 10 p. d'oxychlorure, jusqu'à solution complète et transformation en chlorure; le produit de la réaction est versé dans une solution acétique d'acide iodhydrique, puis traité par l'acide sulfureux; il se sépare des flocons bleus de dibromoindigotine avec très peu de bromoindigopurpurine; on élimine celle-ci par l'ébullition avec l'alcool et l'éther; le rendement atteint 83 p. 100.

On l'obtient aussi en faisant bouillir avec la soude la bromodichloroamido-acétophénone



par le refroidissement, l'indigotine dibromée cristallise en fines aiguilles.

Ce produit offre tous les caractères de solubilité de l'indigo : à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisables, il est plus soluble dans le chloroforme, ce qui le distingue de l'indigotine; soluble dans le phénol chaud et précipité par l'alcool; soluble en vert dans l'acide sulfurique concentré et donnant par la chaleur un acide sulfoconjugué bleu; formation de cuve dans les mêmes conditions que l'indigo; enfin absorption spectrale identique.

Dinitroindigotine. — On l'obtient par les mêmes procédés en partant de la nitroisatine. Il ne forme que très peu de nitroindigopurpurine.

C'est une poudre rouge cerise foncé, à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique cristallisables; soluble en rouge cerise dans la nitrobenzine et le phénol, d'où on peut la faire cristalliser; ces solutions montrent au spectroscope une large bande dans le jaune, à bord vif vers le rouge et s'estompant graduellement vers le vert, comme celle de l'indigo. Elle se dissout en violet pensée dans l'acide sulfurique concentré froid; cette solution montre deux bandes diffuses dans le jaune et le rouge. Par la chaleur, la dinitroindigotine détone faiblement en donnant des vapeurs rouge violacé. Les agents réducteurs la transforment en indigo blanc diamidé. La potasse alcoolique la transforme en une masse noire, probablement un dérivé azoïque que la poudre de zinc transforme en diamidoindigotine.

Diamidoindigotine. — On mélange la dinitroindigotine finement divisée avec l'acide acétique cristallisables; on fait bouillir et on ajoute de la poudre de zinc jusqu'à solution complète et décoloration. Le liquide filtré se colore à l'air en bleu intense et reste limpide si la quantité d'acide acétique est suffisante; en neutralisant par la soude on obtient des flocons bleus qu'on purifie par des dissolutions répétées dans l'acide chlorhydrique faible, qu'on sature à peu près par du carbonate de soude en ajoutant ensuite de l'acétate de soude pour précipiter le corps. On obtient de la sorte des flocons bleu intense, devenant violet noir par la dessiccation.

La diamidoindigotine est presque insoluble dans l'alcool, l'éther et le chloro-

forme, très soluble dans l'acide acétique, avec coloration bleu pur; son spectre d'absorption est semblable à ceux de l'indigotine et de la dinitroindigotine; les acides minéraux la dissolvent également en bleu; l'acide chlorhydrique concentré la précipite en noir bleu et la redissout avec la dilution; cette solution devient rouge pourpre par le nitrite de soude, et la lessive de soude en précipite des flocons brun sale. Au contact de l'air et de l'eau, la diamidoindigotine paraît s'oxyder en devenant insoluble dans les acides. Elle forme cuve avec la poudre de zinc et l'acide acétique.

INDIGOPURPURINE

Elle est isomère avec l'indigotine et se forme en même temps qu'elle par la réduction de l'isatine ou en partant du chlorure d'isatyle. Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et surtout l'acide acétique cristallisante, ce qui permet de la séparer facilement de l'indigotine. On peut la précipiter de cette solution par le carbonate de soude et l'eau. Elle se sublime plus facilement que l'indigo, en aiguilles rougeâtres. Sa solution sulfurique diluée est rouge. Elle est plus stable que l'indigo vis-à-vis des oxydants. Elle forme cuve et teint la soie en rouge fuchsine.

Elle paraît identique à l'indirubine de Baeyer, obtenue en mélangeant l'indoxyle avec l'isatine; elle est identique à celle de Schunk, dérivée de l'indican.

Son dérivé bromé obtenu par la bromisatine lui ressemble entièrement; le dérivé binitré se dissout dans l'alcool avec une couleur rouge brique.

INDOÏNE

Sa formule, mal déterminée, paraît être $C_{22}H_{20}Az_4O_5$. On l'obtient en traitant l'acide orthonitrophénylpropionique par l'acide sulfurique concentré et le sulfate de fer; il se dégage de l'acide carbonique et la solution se colore en bleu; en précipitant par l'eau, on obtient des flocons bleus qu'on purifie par ébullition avec de l'alcool et du chloroforme; c'est l'indoïne. On l'obtient également en combinant l'indoxyle ou l'acide indoxylque avec l'acide orthonitrophénylpropionique en solution sulfurique. Elle ne diffère de l'indigo que par les caractères suivants : solution sulfurique bleue à froid et formation difficile d'acide sulfoconjugué; solution bleue dans l'aniline et dans l'acide sulfureux avec lequel elle se combine. En la chauffant à sec, elle donne un peu d'indigotine. Elle forme cuve.

RÉTININDOL

En mélangeant une dissolution de chlorure de chloroxindol dans l'acide acétique cristallisante, avec un grand excès d'une solution acétique d'acide iodhydrique et traitant la solution brune par l'acide sulfureux, on précipite par la soude des flocons jaunâtres de formule C_8H_8AzO , assez solubles dans l'alcool et

L'acide acétique cristallisables, insolubles dans la soude, non volatils avec la vapeur d'eau, et dont la solution acétique, additionnée d'acide chlorhydrique, colore le lignieux en rouge comme l'indol.

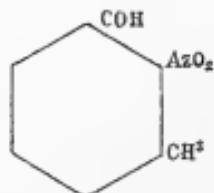
INDOPHÉNINE

L'isatine est dissoute dans trente fois son poids d'acide sulfurique et agitée avec de la benzine chargée de thiophène, jusqu'à ce que la couleur soit devenue bleu pur. On précipite par l'eau, on filtre, et on épouse le produit successivement par la soude diluée chaude, par l'eau, l'acide acétique, l'alcool et l'éther. Le produit ressemble tout à fait à l'indigo et se dissout en bleu dans l'acide sulfurique froid. Il a pour formule $C^{12} H^7 AzOS$ et résulte de la condensation avec perte d'eau d'une molécule d'isatine et d'une molécule de thiophène. Il forme cuve.

L'acide nitrique le dissout à froid sans décomposition. La bromisatine donne de même un composé bleu bromé. La formation de ces dérivés peut servir à caractériser même des traces de thiophène dans la benzine.

DIMÉTHYLINDIGOTINE

En partant du métaxylène, qu'on traite exactement comme le toluène, suivant les indications du brevet 21683 du 2 juillet 1862, de l'usine de Höchst, on obtient l'aldéhyde métatoluique orthonitrée



qui constitue le produit dominant, et qui fournit un indigo diméthylé; celui-ci ressemble en tous points à l'indigotine, sauf qu'il est un peu plus soluble dans l'alcool, et donne des nuances un peu plus vertes.

Ajoutons qu'on a récemment préparé un indigo diéthylé dans les groupes $Az II$, peu soluble dans l'alcool chaud, soluble en bleu verdâtre dans l'aniline.

BUTYLTOLUÈNE — MUSC ARTIFICIEL

Le butyltoluène (1) se forme en chauffant au réfrigérant ascendant du toluène avec les éthers haloïdes isobutyliques en présence de chlorure ou de bromure d'aluminium; on traite par l'eau et on distille à la vapeur d'eau. On fractionne en recueillant les produits passant entre 170 et 200°, qu'on traite par les acides nitrique et sulfurique fumants. Le produit est lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool. Les cristaux blanc jaunâtre, sentant fortement le musc, sont dissous dans l'alcool avec une trace d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque, ce qui produit un liquide sentant à un haut degré le musc.

Schaufel et Hupfeldt : Brevet français 194833, du 17 décembre 1888. — On mélange 3^{1/2} de métaxylène, 2^{1/2} d'alcool isobutylique, 9^{1/2} de chlorure de zinc, que l'on chauffe dans un autoclave; la pression doit monter jusqu'à 25 ou 29 atmosphères; l'opération dure de cinq à huit jours.

L'hydrocarbure, ayant pour formule C¹²H¹⁶, est recueilli ainsi que celui qui se produit entre 198 et 230°. Cet hydrocarbure est nitré par de l'acide sulfurique fumant seul ou mélangé à l'acide sulfurique à 66%. On lave à l'eau alcaline et on obtient un corps répondant à la formule C¹²H¹⁷AzO² qui, en dissolution dans l'alcool, donne une teinture sentant fortement le musc.

Addition à ce brevet. — On chauffe du toluène ou du xylène à 40 ou 50° (?) sous pression avec de l'alcool isopropylique ou isoamylique avec 4 ou 5 p. de

(1) Bauer, à Gisperleben, brevet allemand 47599 du 3 juillet 1888, et brevet français 195360 du 14 janvier 1889.

Brevet allemand 47599, du 3 juillet 1888, du Dr A. BAUER. — Procédé de préparation du musc artificiel, soit d'hydrocarbures nitrés du groupe C¹¹H¹⁶.

Revendication. — Procédé de préparation du musc artificiel, consistant en ce que le toluène et le chlorure, bromure ou iodure de butyle, sont chauffés avec du chlorure d'aluminium, et le produit de la réaction décomposé par l'eau et distillé avec la vapeur d'eau, la partie bouillant de 170 à 200° est traitée par l'acide nitrique fumant et sulfurique, et le produit cristallisé dans l'alcool est traité par un peu d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque.

chlorure de zinc. La pression maximum atteint 25 atmosphères et ne descend guère au-dessous de 2 ou 3 atmosphères.

On fractionne le produit obtenu.

1^o Le toluène donne :

Méthylisopropylbenzol.

Méthylisobutylbenzol.

Méthylisoamylbenzol.

2^o Le xylène :

Diméthylisopropylbenzol.

Diméthylisobutylbenzol.

Diméthylisoamylbenzol.

Les mélanges de ces différents corps sont traités par un mélange d'acides nitrique et sulfurique en refroidissant. On laisse ces corps une ou deux heures en contact, on lave et on distille à la vapeur. Les homologues du nitrobenzol, dont l'odeur couvre celle du musc, distillent, tandis que ce dernier reste au fond.

Brevet français 208872, du 15 octobre 1890, à VALENTINER. — Procédé de préparation du musc artificiel.

Le mélange d'alcool isobutylique et de xylène est introduit peu à peu dans l'acide sulfurique concentré, en ayant soin de ne pas dépasser 45° : après condensation le mélange est versé avec précaution dans l'acide nitrique fumant, puis précipité par l'eau, lavé et cristallisé dans l'alcool.

On peut remplacer le xylène par l'essence de térébentine ou le cymène.

Pour rendre le produit plus soluble, avant la nitration, on peut sulfoconjuger le produit condensé en solution sulfurique, en ajoutant de l'acide sulfurique fumant et chauffant à 150-160°.

Brevet français 209029, du 1^{er} décembre 1890, d'AVENARIUS. — Procédé de préparation de parfums artificiels.

Le chlorure, bromure ou iodure d'amyle teriaire est mélangé de toluène (ou d'un de ses homologues) et additionné de perchlorure ou de perbromure de fer puis chauffé tant qu'il se dégage du gaz acide : on distille dans la vapeur d'eau le toluène, et le résidu est fractionné : la portion qui bout de 202 à 208° est refroidie, traitée par 6 p. d'acide nitrique de densité 1,52 et 20 p. d'acide sulfurique fumant, on chauffe le tout 20 à 30 heures au bain-marie (?).

On précipite par la glace et le dépôt lavé à la soude faible possède une forte odeur de musc.

Addition du 15 décembre 1890. — On peut remplacer l'éther amylique par le chlorhydrate, bromhydrate ou iodhydrate d'isobutylène ; le produit passant de 190 à 205° renferme le butyltolylméthane (?) tertiaire de formule $C^{12}H^{18}$, et entre 230 et 250° on recueille un hydrocarbure $C^{15}H^{24}$: on peut remplacer le toluène par ses homologues ; la nitration se fait comme au brevet principal.

Les premiers brevets sont la propriété des usines de Thann.

Le musc artificiel est le dérivé trinitré de l'isobutyltolénène.

L'odeur du musc artificiel est complètement annihilée par l'addition de sulfate de quinine, lequel respecte l'odeur du musc naturel.

Enfin nous pouvons ajouter que depuis plusieurs années il s'est fabriqué, et employé en parfumerie, sur nos indications, un produit imitant le musc et obtenu par la nitration de l'amyltoluène ou des huiles de résine.

DIPHÉNYLMÉTHANE

Le diphenylméthane s'obtient en chauffant le chlorure de benzyle avec la benzine en présence de poudre de zinc ou de chlorure d'aluminium, ou bien en condensant l'aldéhyde formique avec la benzine en présence d'acide sulfurique. Ce carbure est très soluble dans l'alcool et l'éther, et forme des aiguilles incolores, sentant un peu l'orange, fondant à 26-27° et bouillant à 263°.

L'acide nitrique concentré donne naissance à deux dérivés dinitrés; le plus abondant fond à 183°, l'autre à 118°. On obtient un isomère fusible à 94°, en nitrant le produit de l'action de la benzine sur l'aldéhyde métanitrobenzoïque en présence d'acide sulfurique.

L'acide chromique transforme le diphenylméthane en benzophénone.

Le diamidodiphenylméthane est décrit brevet 55565, p. 331.

Le tétraméthylidiamidodiphénolméthane se prépare en chauffant en tubes scellés à 120°. 1 molécule de méthylal, avec 2 molécules de diméthylaniline et poids égal de chlorure de zinc; on distille l'excès de base avec la vapeur d'eau et on fait cristalliser. Il fond à 90°.

On prépare ses dérivés oxygénés d'après le brevet suivant :

Brevet allemand en instance L, n° 5528, du 26 juin 1889, de A. LEONHARDT ET Cie, à Mülheim. — Procédé pour préparer les tétralkyldiamidodiphénolméthanes :

1^o On dissout, par exemple, 28^{kg} de diméthylmétamidophénol dans 60 litres d'alcool, on ajoute 3^{kg} d'aldéhyde formique sous forme de solution aqueuse à 30 p. 100 environ. Au bout de quelque temps, le produit de condensation se dépose et est purifié par cristallisation; il fond à 180° et est soluble dans les bases et les acides.

2^o On dissout 33^{kg} de diéthylmétamidophénol dans 70 litres d'alcool méthylique et 10 litres d'acide chlorhydrique concentré; on ajoute l'aldéhyde formique comme ci-dessus et on abandonne le produit à lui-même; il se précipite par l'addition de 15^{kg} d'acétate de soude dissous dans 30 litres d'eau et est purifié par cristallisation; il fond à 165°.

Ces produits peuvent être utilisés pour couleurs azotées.

Revendications. — Procédé pour préparer du tétraméthylidiamidodioxypyridophénolméthane (ou du tétréthyl, etc.), en traitant le diméthyl (ou diéthyl) métamidophénol par l'aldéhyde formique.

Voyez aussi brevet 45765, p. 333.

Le paroxydiphénylméthane ou benzylphénol se prépare d'après le brevet allemand 18977 du 30 septembre 1881, de Liebmann; un mélange de phénol et de chlorure de benzyle est additionné de petites quantités de chlorure de zinc; la réduction commence à froid et est complète en 40 minutes: le produit est lavé à

l'eau, séché et fractionné. Il fond à 86° et bout à 325-330°, ou à 198-200° sous un vide de 1 centimètre.

Benzophénone, C₆H₅.CO-C₆H₅. — On l'a obtenue d'abord par la distillation du benzoate de chaux; mais elle se prépare facilement en faisant passer un courant de gaz phosgène ou chloroxycarbonique, COCl₂, dans la benzine bouillante en présence de chlorure d'aluminium.

Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallise en prismes fusibles à 49° ou 27°; cette dernière modification se trouble au bout de quelque temps et repasse à la première; elle distille à 300° environ.

L'amalgame de sodium la réduit en benzhydrol C₆H₅.CH(OH).C₆H₅, peu soluble dans l'eau, fusible à 67°,5, bouillant à 297°, et qui est comparable à l'alcool isopropylique.

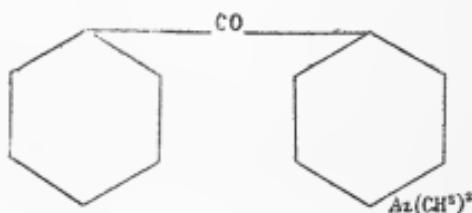
On connaît un dérivé métanitré de la benzophénone, qu'on obtient en condensant d'abord l'alcool métanitrobenzylique avec la benzine en présence d'acide sulfurique, puis oxydant le métanitrodiphénylméthane ainsi formé. Il fond à 92°. Un dérivé ortho fond à 103°.

L'action de l'acide nitrique sur la benzophénone donne naissance à deux dérivés dinitrés; le plus abondant, ou β , fond à 148°; l'autre, ou α , fond à 189°, et s'obtient aussi en oxydant le dinitrodiphénylméthane fusible à 183°; enfin, en oxydant le dinitrodiphénylméthane fusible à 118°, on obtient une diméthobenzophénone- γ fondant à 196°.

De même, l'oxydation de l'isodinitrodiphénylméthane fusible à 94° donne une isodinitrobenzophénone qui fond à 172° et est à peine soluble dans la benzine.

Les monoamidobenzophénones ont peu d'importance. L'ortho fond à 103°; la méta à 87°, la para, obtenue par voie indirecte, fond à 124°.

La diméthylparamidobenzophénone

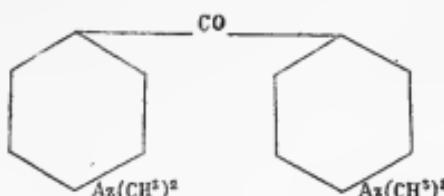


s'obtient en condensant 1 molécule d'acide benzoïque et 1 molécule de diméthylaniline à 180-200° en présence d'anhydride phosphorique. Elle fond à 38-39°. (Fischer). Voyez aussi brevet 41755, p. 328.

Les diamidobenzophénones se préparent en réduisant les dérivés dinitrés correspondants. Le dérivé α , ou dipara, fond à 172°; le β , à 163°.

La tétraméthyldiamidobenzophénone se forme en faisant arriver 4 molécules de gaz phosgène COCl₂ dans 2 molécules de diméthylaniline; la masse cristalline ainsi obtenue est chauffée assez longtemps au bain-marie en vase clos; enfin on dissout dans l'eau, on sépare la diméthylaniline en excès avec la vapeur d'eau, et on purifie le résidu par dissolution dans l'acide chlorhydrique et redissolution dans la soude.

La base est très soluble dans l'alcool chaud et l'éther, et cristallise en lamelles fusibles à 179°, à 174° d'après Graebe. Elle a pour formule



Les agents réducteurs changent le groupe CO en CH. OH et donnent l'alcool correspondant, tétraméthyldiamidobenzhydrol (voyez brevet 27032), dont la base fond à 96° et se dissout dans l'alcool, dans l'éther et l'acide acétique en bleu intense. Le chlorure de phosphore transforme le même groupe CO en CCl² et on a un dichlorure [Az(CH³)²-C⁶H⁴]²CCl², susceptible de se combiner aux amines et phénols aromatiques en donnant des matières colorantes du groupe du triphénylméthane.

La tétraméthyldiamidobenzophénone, chauffée avec les sels ammoniacaux en présence de chlorure de zinc, donne une matière colorante jaune, l'auramine.

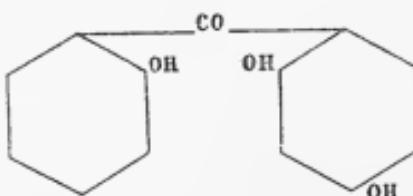
On obtient par le même procédé que le dérivé tétraméthylé, en partant de la diéthylaniline, la tétréthyldiamidobenzophénone, fusible à 95°.

Dans ces préparations, il se forme comme produits accessoires, l'hexaméthyl-triamidodibenzoylbenzine



fusible à 122°, ou le dérivé hexaéthylé fusible à 70°, qui sont insolubles dans l'acide chlorhydrique et peuvent être ainsi séparés.

La paroxybenzophénone fond à 134°; les dioxybenzophénones α (dipara) et β à 210° et à 161°; on les obtient soit en traitant les dérivés amidés correspondants par l'acide nitreux, soit par diverses réactions de condensation, soit en décomposant l'aurine par l'eau sous pression pour la paradioxybenzophénone. On obtient un isomère orthopara en faisant agir le bichlorure d'étain sur un mélange de phénol et d'acide salicylique; il fond à 143°. En remplaçant le phénol par la résorcine, on obtient une trioxybenzophénone



qui cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 133°, peu soluble dans l'eau chaude, et qui, en perdant de l'eau, donne un anhydride fusible à 146°.

Une autre trioxybenzophénone se prépare en ajoutant peu à peu 40% de trichlorure de benzyle à 20% d'acide pyrogallique dissous dans 40% d'alcool à

90 p. 100, chauffé à l'ébullition; on verse la masse rouge dans 3,000^{litres} d'eau bouillante et on filtre; par le refroidissement la trioxybenzophénone se dépose en cristaux jaunes. (Brevets 49149 du 24 avril 1889 et 54661 du 6 mai 1890, 50450 et 30451, p. 332, à la fabrique badoise.)

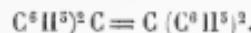
La benzophénone donne, avec le perchlorure de phosphore, le composé



liquide, bouillant vers 300° avec décomposition partielle, et régénérant la benzophénone par ébullition avec l'eau; il donne avec l'aniline un produit de condensation



fusible à 109°; avec le sulfure de potassium en solution alcoolique le chlorure de benzophénone donne un dérivé sulfuré (C^6H^5)²CS, fondant à 146°, auquel le cuivre enlève le soufre en formant le téraphényléthylène



Les dérivés de la benzophénone sont l'objet de plusieurs brevets :

Brevet allemand 41751, du 10 avril 1887, à l'USINE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation d'amidobenzophénones dialkylées.

Ce procédé consiste à préparer les anilides ou naphtalides de l'acide benzoïque et à les condenser avec les bases aromatiques tertiaires, en présence d'oxychlorure de phosphore, puis à faire agir sur le produit l'acide chlorhydrique. Les amines tertiaires qui donnent les meilleurs résultats sont la diméthyl — ou diéthylaniline, la méthylbenzylaniline, la méthylidiphénylamine.

Par exemple, la diméthylamidobenzophénone se prépare en chauffant avec précaution au bain-marie, en agitant, 20^{kg} de benzylanide avec 40^{kg} de diméthylaniline et 20^{kg} d'oxychlorure de phosphore. Quand la réaction se déclare, il faut refroidir au besoin pour empêcher la masse de s'échauffer au delà de 120°. On termine la réaction au bain-marie bouillant pendant 1 à 2 heures. On coule alors ce mélange dans 100 litres d'eau avec 5^{kg} d'acide chlorhydrique, chauffés à 50°; le mélange devient orange foncé et laisse déposer un précipité cristallin; on dilue avec 500 litres d'eau et on neutralise avec précaution par la soude, jusqu'à ce que l'on perçoive l'odeur de la diméthylaniline. Le dépôt est filtré, redissous dans l'acide chlorhydrique, puis lavé et séché. Les eaux mères sont traitées pour régénérer la diméthylaniline en excès et l'aniline formée par scission du produit de condensation.

On peut aussi traiter le mélange brut après la condensation par l'eau et un alcali, distiller la diméthylaniline à la vapeur, et recueillir le produit de condensation, le laver, puis le décomposer à 50-70° dans 100 litres d'eau et 10 litres d'acide chlorhydrique; quand le liquide s'est décoloré et a laissé cristalliser la majeure partie de la diméthylamidobenzophénone, on rend juste alcalin, on laisse compléter le dépôt, on filtre et on traite l'eau mère pour aniline.

Cette diméthylamidobenzophénone est une base faible, éminemment cristallisante, fusible à 91°, très soluble dans la benzine et l'alcool, et donnant par réduction un produit cristallisant, fusible à 69-70°, vraisemblablement le diméthylamidobenzhydrol.

Quant au produit de condensation intermédiaire de la diméthylaniline avec la benzylanide, c'est une matière colorante brune instable vis-à-vis des acides; la base est peu soluble dans l'alcool et fond à 151°; avec la benzoxylide (méta), et la diméthylaniline, elle fond à 121°; enfin, le composé de benzo-*z*-naphtalide et de diméthylaniline fond à 167°.

La diéthylamidobenzophénone se prépare exactement comme la précédente, avec la diéthylaniline; elle fond à 78-79°; ses sels sont décomposés par l'eau.

La méthylbenzylamidobenzophénone, obtenue et partant de la méthylbenzylaniline, offre à peine des propriétés basiques ; elle est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique et fond à 78-79°.

En partant de la méthylidiphénylamine on obtient, en suivant le procédé n° 1, une masse demi-solide qu'on traite par le pétrole léger chaud ; la méthylphénylamido-benzophénone se dissout et cristallise ensuite ; elle fond à 82° et possède à peine des propriétés basiques.

Brevet 42853 du 2 août 1887, addition au brevet 41751, à l'USINE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation de dialkylamidodiphényle ou phénylnaphtyl-cétone.

Les dérivés amidés de la benzophénone décrits dans le brevet 41751 peuvent se préparer aussi avec les dérivés disubstitués de la benzamide. Ainsi la diméthylamido-benzophénone peut se préparer avec 20% de benzométhylanilide, 40% de diméthylaniline et 20% d'oxychlorure de phosphore ; dans ce cas il se sépare par l'acide chlorhydrique de la monométhylaniline.

Avec 20% de métanitrobenzanilide, 40% de diméthylaniline et 16% d'oxychlorure de phosphore, on obtient le dérivé métanitré du composé précédent, peu soluble dans l'alcool et fusible à 173°.

Les anilides des acides α et β -naphtoïque se comportent comme celles de l'acide benzoïque. 20% d' α -naphtanilide, 40% de diméthylaniline et 16% d'oxychlorure de phosphore traités comme précédemment donnent une matière résineuse qu'on fait cristalliser dans l'alcool et qui constitue la diméthylamidophényle- α -naphtylcétone fusible à 115°. Le produit correspondant de l'acide β -naphtoïque a pour point de fusion 127°, et préparé avec la diéthylaniline, 74-75° ; quant à la diéthylamidophényle- α -naphtylcétone, on n'a pu l'obtenir cristallisée.

Brevet allemand 44077 du 27 octobre 1887, addition au brevet 41751, à la FABRIQUE DE COULEURS DE HOCHST. — Procédé de préparation de diamidobenzophénones tétralkylées.

Le procédé décrit dans les brevets précédents peut aussi s'appliquer aux amides substituées de l'acide dialkylamidobenzoïque, et donne alors des tétralkyldiamido-benzophénones. On peut les obtenir en partant des chlorures de ces acides dialkylamidés, ou bien des acides eux-mêmes.

Parmi les dérivés nouveaux mentionnés dans ce brevet, citons la diméthyldiéthyl-diamidobenzophénone dissymétrique



préparée avec 10% de diéthylamidobenzanilide, 15% de diméthylaniline et 8%, 500 d'oxychlorure de phosphore ; elle cristallise et fond à 94°.

Les produits de condensation intermédiaires, qui sont ensuite décomposés par l'acide d'après le brevet, sont peu solubles dans l'alcool, se présentent en poudre cristalline jaune et fondent aux températures suivantes :

Diméthylamidobenzanilide et diméthylaniline, à	172°
Diéthylamido-benzanilide et diméthylaniline, à	136
— et diéthylaniline, à	124
Diméthylamidobenzo- α -naphtylamine et diméthylaniline, à	225
Diéthylamidobenzo- α -naphtylamine et diméthylaniline, à	177
— et diéthylaniline, à	157
Diméthylamidobenzo- β -naphtylamine et diméthylaniline, à	179
Diéthylamidobenzo- β -naphtylamine et diméthylaniline, à	163
— et diéthylaniline, à	155
Diméthylamidobenzométyxylide et diméthylaniline, à	174
Diméthylamidobenzoorthotoluïde et diméthylaniline, à	173
Diméthylamidobenzoparatoïnide et diméthylaniline, à	178
Diméthylamidobenzodiméthylparaphénylénediamine et diméthylaniline, à	178°

Le brevet cite encore la triméthylphényldiamidobenzophénone, obtenue avec la diméthylamido-benzo-méthylaniline et la méthyl-diphénylamine, cristalline, et qui fond à 141-142°.

Brevet allemand 44238, du 4 août 1887, à la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST.
— Procédé de préparation de dialkylamido-benzamides mono et disubstituées.

Les amides mono et disubstituées de l'acide dialkylamido-benzoïque peuvent s'obtenir par l'action des amines primaires et secondaires sur le chlorure du dit acide ; ce chlorure peut aussi être préparé par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'aniline mono ou bisubstituée, qu'on sature de ce gaz et qu'on laisse digérer jusqu'à ce que l'odeur de l'oxychlorure ait disparu ; par exemple, avec la diméthylaniline, si à ce moment on sature le produit avec de l'eau et un alcali, qu'on distille l'excès de diméthylaniline et qu'on décompose par l'acide acétique, on obtient un précipité abondant d'acide diméthylparamido-benzoïque fusible à 235°.

Pour préparer ces amides, il n'est pas nécessaire d'isoler ce chlorure acide ; l'excès de diméthylaniline n'a pas d'influence sur la réaction, car il ne réagit qu'à une température beaucoup plus élevée et en présence d'agents de condensation, en donnant des corps acétioniques ; au contraire les amines primaires ou secondaires réagissent en quelques minutes à 60-80° en donnant les amides qui font l'objet de ce brevet ; on traite le produit par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et quand l'excès de base est dissous, on ajoute 15 volumes d'eau et on filtre pour recueillir l'amide, ou bien on rend alcalin, on distille à la vapeur l'excès de bases, on reprend par l'acide chlorhydrique avec le double de son poids d'eau, à chaud, on filtre, on dilue et on précipite l'amide par la soude.

C'est par ce procédé qu'on obtient les composés suivants dont nous n'indiquons que les points de fusion :

	Fondant à
Diméthylamido-benzanilide	184°
Diméthylamido-benzoortholuide	135
Diméthylamido-benzoparatoluide	168
Diméthylamido-benzométaxylide	161
Diméthylamido-benzodiméthylparaphénylène-diamine	228
Diméthylamido-benzométhaphénylène-diamine	232
Diméthylamido-benzobenzimidine	230
Diméthylamido-benzo- α -naphtylamine	181
Diméthylamido-benzo- β -naphtylamine	171
Diéthylamido-benzaulide	127
Diéthylamido-benzoorthotoluide	164
Diéthylamido-benzoparatoluide	180
Diéthylamido-benzo- α -naphtylamine	145
Diéthylamido-benzo- β -naphtylamine	149°

De tous ces dérivés, les diméthylés sont peu solubles dans l'alcool, les diéthylés sont assez solubles.

	Fond à
Diméthylamido-benzométhylaniline	130°
Diméthylamido-benzo-éthylaniline	104
Diméthylamido-benzodiphénylamine	178
Diméthylamido-benzophényl- α -naphtylamine	168
Diméthylamido-benzophényl- β -naphtylamine	202
Diéthylamido-benzométhylaniline	88
Diéthylamido-benzo-éthylaniline	66
Diéthylamido-benzodiphénylamine	148°

Même remarque pour la solubilité dans l'alcool.

Brevet allemand 45806, du 8 juin 1888, à KALLE ET C^{ie}. — Procédé de préparation d'amidobenzhydrols mono et dialkylés.

Jusqu'ici ces produits n'ont été préparés que par la réduction des acétones amidées correspondantes, par exemple le tétraméthyldiamidobenzhydrol, d'après le brevet 27032.

Le procédé actuel repose sur la condensation d'aldéhyde aromatique et d'amine aromatique, en présence d'un excès d'acide minéral, qui permet la condensation à molécules égales, tandis que le chlorure de zinc ou autres agents déshydratants donne lieu à la formation de dérivés du triphényleméthane. Les meilleurs résultats s'obtiennent avec l'acide chlorhydrique à 21° B., dans la proportion de 20 p. pour 1 d'aldéhyde, ou, pour la même quantité d'aldéhydes, 20 p. d'acide sulfurique à 66°, avec 20 p. d'eau.

Par exemple, on chauffe 40 heures à 100° un mélange de 15^{kg}, 1 d'aldéhyde para-nitrobenzoïque, 12^{kg}, 4 diméthylaniline et 300^{kg} acide chlorhydrique à 21° B.; on dilue de son volume d'eau, on filtre après refroidissement, on neutralise et on recueille le paranitrodiméthylamidobenzhydrol, fusible à 95°, qui donne par réduction le diméthylamidobenzhydrol dissymétrique soluble en bleu dans l'acide acétique cristallisant, comme un composé décrit par Michler et Dupertius (*Berichte*, IX, 1900), comme tétraméthyldiamidobenzhydrol.

Le composé analogue préparé avec l'aldéhyde paranitrobenzoïque et

La diéthylaniline fond à	92°
La monométhylaniline fond à	108°
La monoéthylaniline fond à	99°

Avec l'aldéhyde métanitrobenzoïque et la diméthylaniline, le produit fond à 74°, avec la diéthylaniline, à 65°. Enfin l'aldéhyde benzoïque et la diméthylaniline donnent un hydrol fusible à 70°.

Ces bases sont en général insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et cristallisables; celles qui sont nitrées sont jaunes; les acides donnent des solutions incolores à froid, devenant jaunes à chaud. Elles se combinent aux amines pour donner des dérivés du triphényleméthane.

Brevet allemand 38789, du 16 mai 1886, à l'USINE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé pour transformer la tétraméthyl ou tétréhyldiamidobenzophénone en acides mono ou disulfoconjugués.

On traite les acétones désignées par l'acide sulfurique concentré ou fumant, par la chlorhydrine sulfurique, le chlorure de sulfuryle, le mélange d'acide sulfurique et d'agents déshydratants, à chaud; pour l'acide monosulfureux, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve en majeure partie dans l'ammoniaque; on coule dans l'eau; on sature par la soude, on filtre et on précipite l'acide monosulfoconjugué peu soluble; pour l'acide disulfoconjugué, jusqu'à ce que tout se dissolve dans l'ammoniaque; ce dernier acide est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; on coule dans l'eau froide et on ajoute peu à peu de l'alcali jusqu'à ce que le précipité n'augmente plus.

Brevet allemand 55505, du 7 mars 1890, à l'USINE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation du diamidodiphényleméthane.

Dans une chaudière munie d'un agitateur, on chauffe au bain-marie 50 p. d'anhydroformaldéhydaniline, 70 p. de chlorhydrate d'aniline et un excès d'aniline; la masse s'épaissit peu à peu; au bout de 12 heures on rend alcalin, on distille l'excès d'aniline, et la masse cristalline de diamidodiphényleméthane qui se forme par refroidissement est purifiée par cristallisation dans la benzine; on obtient ainsi des cristaux durs, fusibles vers 87°, un peu solubles dans l'eau d'où ils se séparent en lamelles argentées; le sulfate de cette base est assez soluble dans l'eau, moins dans l'alcool.

L'anhydroformaldéhydaniline peut être préparé d'avance dans la même opération, avec l'aldéhyde formique, le chlorhydrate d'aniline et l'aniline.

Brevet allemand 50450, du 28 mai 1889, 1^{re} addition au brevet 49149 (voy. p. 327). — Perfectionnement dans le procédé de préparation de couleurs oxycétoneiques teignant sur mordants.

Aux produits du brevet principal on peut ajouter :

Trioxypyphénylerésylcétone par les acides pyrogallique et α -toluïque, longues aiguilles fusibles à 141-142°.

Tetroxyphénylenaphtylcétone, par le naphtol et l'acide gallique, prismes verts qui ne sont pas encore fondus à 200° ; teint le coton en jaune verdâtre et la laine chromée en beau jaune brun.

Brevet allemand 50451, du 28 mai 1889, 2^e addition au brevet 49149 (même titre) (voy. p. 327).

Ce brevet remplace les acides par les chlorures ou anhydrides.

Par exemple, la trioxybenzophénone s'obtient en mélangeant vers 80°, 50% d'acide pyrogallique avec 55% de chlorure de benzoyle ; quand le dégagement tumultueux de gaz chlorhydrique a cessé, on ajoute 100% de chlorure de zinc et on élève en agitant sans cesse la température à 140° ; le produit est dissous dans 3.000 litres d'eau, bouilli avec du noir et filtré ; il se dépose des aiguilles fines de la matière colorante par le refroidissement.

On peut aussi chauffer 3 heures à 145°, 50% d'acide pyrogallique, 50% d'anhydride benzofisque et 100% chlorure de zinc, puis terminer comme plus haut.

Brevet allemand 37730, du 18 mars 1886, à ALFRED KERN. — Procédé de préparation de chlorures de dialkylamidothiobenzoyle ou des acides correspondants, et des tétralkyldiamidothioacétones par le chlorosulfure de carbone sur les amines aromatiques tertiaires.

Ces réactions sont tout à fait analogues à celle de l'oxychlorure de carbone et sont plus faciles à accomplir.

On mélange 20 p. de diméthylaniline avec 100 p. de sulfure de carbone en vase clos, en refroidissant entre 0° et 10° avec de l'eau glacée, et on fait couler lentement et en empêchant l'échauffement, 0,5 p. de chlorosulfure de carbone mélangé de 20 p. de sulfure de carbone ; on fait marcher l'agitateur jusqu'à ce que l'on ne constate plus l'odeur du chlorosulfure ; on distille alors le sulfure de carbone ; on rend alcalin et on distille l'excès de diméthylaniline ; le résidu constitue le diméthylamidothiobenzoate de soude, par exemple, si l'on a rendu alcalin par la soude ; ce sel est très soluble et cristallise de ses solutions très concentrées en houppes brillantes ; avec un excès d'acide chlorhydrique ou acétique, il laisse précipiter l'acide libre qu'on filtre et qu'on séche.

Pour la tétraméthyldiamidothiobenzophénone, on mélange pendant 10 heures 50 p. de diméthylaniline, 10 p. de chlorosulfure de carbone et 30 p. de sulfure de carbone. On peut, ou saturer la diméthylaniline en excès par un acide, distiller le sulfure de carbone et séparer par filtration l'acétone, ou bien ajouter de l'alcali, distiller et recueillir l'acétone. On obtient également l'acétone en ajoutant 20 p. de diméthylaniline au mélange 1, et continuant à agiter 10 heures à 20-30° ; on continue comme plus haut.

Le brevet revendique comme amines les anilines méthylées, éthylées, benzylées ou mixtes, la diphenylamine et l' α -naphthylamine éthylée ou méthylée.

Brevet allemand 39074, du 2 juillet 1886, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de transformation des diamidobenzophénones tétralkylées en dérivés correspondants de la thiobenzophénone.

On mélange intimement 1% de téraméthyldiamidobenzophénone avec 0%, 200 de pentasulfure de phosphore, et on l'introduit par petites portions dans un vase émaillé, chauffé à une température qui ne doit pas dépasser 160°, en attendant que le mélange soit fondu avant d'en ajouter de nouveau. Le produit est purifié par

lavage à l'eau, puis par ébullition au carbonate de soude faible et à l'eau, enfin par cristallisation dans l'alcool.

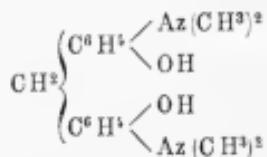
Le dérivé éthylé se prépare de même, mais à la température de 120-150°.

Brevet allemand 40374, du 22 octobre 1886, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de transformation de la tétraméthyl et tétréhydramidobenzophénone en dérivés correspondants de la thiobenzophénone.

Ce procédé consiste à faire agir l'hydrogène sulfuré sur le composé bleu chloré décrit dans le brevet 27789 (page 368); on mélange 100 p. de tétraméthyldiamido-benzophénone, 58 p. d'oxychlorure de phosphore et 400 p. de toluène, on chauffe jusqu'à formation du composé bleu, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec, en chauffant au bain-marie, jusqu'à ce qu'une tâte ne se dissolve plus en bleu dans l'eau. On reprend par l'eau, on sature par la soude, on distille le toluène avec la vapeur d'eau, on filtre et on fait cristalliser dans l'alcool. On peut aussi saturer d'oxychlorure de carbone la tétraméthyldiamidobenzophénone dissoute dans le chloroforme, ajouter une solution assez concentrée de sulfure de sodium, agiter et distiller le chloroforme.

Brevet allemand en instance L, n° 5765, du 2 décembre 1889, de A. LÉONHARDT ET C^e, à Mülheim. — Procédé de préparation des oxydes de tétralkyldiamido-diphénylméthane.

Le tétraméthyldiamidodioxypyrophénylethane



chauffé avec des agents déshydratants se transforme en un produit qui est probablement un oxyde ou éther, qui n'est plus soluble dans les alcalis et ne se dissout plus que dans les acides.

On en introduit par exemple 5^{kg} par petites portions et en agitant dans 25^{kg} d'acide sulfurique anglais et on fait digérer au bain-marie jusqu'à ce que la masse soit rouge jaunâtre et qu'une tâte se dissolve dans l'eau en rose faible avec fluorescence jaune, ou qu'une tâte étant sursaturée de soude, la liqueur filtrée ne se trouble plus par l'acide acétique; on isole le produit en versant dans l'eau, ajoutant un excès de soude caustique et filtrant. Le précipité est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides en rose pâle avec fluorescence jaune; le chlorure de zinc ne le précipite pas de ses solutions acides.

Revendications. — Procédé pour transformer le tétraméthyl ou tétréthyldiamido-dioxydiphénylméthane en nouveaux produits de condensation par l'action de l'acide sulfurique concentré à une température d'environ 100° centigrades.

Brevet allemand en instance L, n° 5766, du 2 décembre 1889, à LÉONHARDT et C^e, à Mülheim. — Procédé de préparation de couleurs rouges basiques du groupe des pyrones.

Dans une solution chaude de 4% d'acide chlorhydrique avec 100^{ml} d'eau on dissout 2%, 700 d'oxyde de tétraméthylamidodiphénylethane; puis après refroidissement on ajoute une solution aqueuse de nitrite de soude jusqu'à ce qu'une tâche, précipitée par le sel marin et le chlorure de zinc, ne donne plus de couleur par addition de nitrite; il faut environ 800^{gr} de nitrite de soude sec.

On peut aussi oxyder la dissolution de 5% d'oxyde de tétraméthylamidodiphényleméthane dans 200 ml d'eau, 4% d'acide chlorhydrique et 4% d'acide acétique à 50 p 100, par du oxyde de plomb précipité en suspension dans l'eau.

La couleur est soluble dans l'eau et l'alcool en rouge avec fluorescence jaune : la

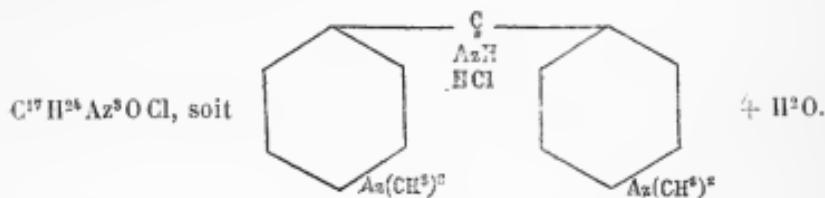
base est insoluble, le picrate et le chromate peu solubles. Les nuances sur coton mordancé au tannin, sont très pures et résistent au savon.

On prépare de même la pyronine éthylée dont les nuances sont plus bleutées.

Revendications. — Procédé de préparation de couleurs rouges basiques, dénommées pyronines, par l'action des agents oxydants sur l'oxyde de tétraméthyl ou tétréthyldiamidophényleméthane.

AURAMINE

L'auramine se produit par la condensation de l'ammoniaque et de la tétraméthyldiamidobenzophénone. Elle a pour formule :



Elle est brevetée sous le n° 29060, en Allemagne, par la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, en date du 11 mars 1884, sous le titre : *Procédé de préparation de couleurs jaunes, oranges et brunes, nommées auramines, par l'action de l'ammoniaque et des amines sur les diamidobenzophénones tétralkylées.*

Ce brevet dérive, du reste, d'un brevet antérieur, n° 27789, du 18 décembre 1883 (p. 368), relatif à la synthèse des dérivés de la série du triphényméthane, en partant de la tétraméthyldiamidobenzophénone, en présence du chlorure de phosphore ou du gaz phosgène.

L'ammoniaque libre n'agit pas sur la tétraméthyldiamidobenzophénone, mais elle agit à froid sur le produit de la réaction de cette base avec le trichlorure ou l'oxychlorure de phosphore, en milieux indifférents ; en refroidissant fortement et mélangeant cette solution avec l'ammoniaque concentrée, on obtient de l'auramine. Ce procédé est peu économique ; le brevet recommande de préférence le suivant :

Dans une chaudière chauffée d'avance à 200 degrés au hain d'huile ou d'air, on introduit un mélange intime de 25% tétraméthyldiamidobenzophénone, 25% sel ammoniac et 25% chlorure de zinc. Le mélange fond peu à peu et se colore en jaune intense ; on remue de temps en temps vigoureusement. Quand la température de l'intérieur de la masse atteint 150 à 160°, la réaction est complète après quatre ou cinq heures ; on le reconnaît à ce qu'une tâte se dissout à peu près intégralement dans l'eau chaude. On laisse refroidir, on pulvérise la masse et on la traite par l'eau froide légèrement chargée d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'excès de sel ammoniac et le chlorure de zinc ; enfin on épouse par l'eau chaude, on filtre et on précipite par le sel marin. On purifie complètement le produit par redissolution dans l'eau chaude et cristallisation.

La couleur est le chlorhydrate d'une base incolore qui donne, avec les acides, des sels jaunes en général bien cristallisés. Le chlorhydrate, le sulfate et l'acétate sont assez solubles dans l'eau; le chlorozincate est peu soluble, l'iodhydrate et le sulfocyanate sont à peine solubles à froid; les solutions dans l'eau et l'alcool ne sont pas fluorescentes. L'addition d'acides ne produit pas de changements; mais lentement, à froid, rapidement à chaud, on observe une décoloration avec décomposition en acétone génératrice et ammoniaque. Les agents réducteurs, par exemple l'amalgame de sodium, décolorent lentement à froid la solution alcoolique; l'addition d'eau en sépare un produit cristallin incolore dont la solution acétique, à peine colorée à froid, se colore subitement en bleu intense par la chaleur, avec formation d'ammoniaque et de tétraméthyldiamidobenzhydrol.

L'aniline bouillante, avec l'auramine, déplace l'ammoniaque et donne une phénylauramine, couleur jaune orange, isomère de la tétraméthylpararosaniline.

L'auramine est une belle couleur jaune franc qui peut s'employer seule ou avec les couleurs jaunes basiques, chrysaniline ou flavaniline. Les teintures sont jaune pur et suffisamment résistantes à la lumière et au savon.

On obtient un produit semblable avec la tétréthyldiamidobenzophénone. On peut aussi employer comme sels ammoniacaux le tartrate, l'acétate, le benzoate, le chlorozincate, le sulfocyanate.

Pour préparer les auramines substituées, on peut chauffer l'auramine avec les amines correspondantes de phényle, crésyle, naphtyle, etc., en éliminant l'excès d'amine par la vapeur d'eau. On les obtient, du reste, avec la plus grande facilité en partant du chlorure de la tétraméthyldiamidobenzophénone, en faisant réagir avec la même facilité que l'ammoniaque à froid ou à chaud, toutes les amines aromatiques primaires ou secondaires, à l'exception des dérivés phényles ou naphtyles de l'aniline ou de l' α -naphtylamine indiqués dans le brevet cité (p. 368, et qui donnent des violets ou des bleus), de telle sorte que cette réaction très sensible se prête à la recherche des groupes amidés ou imidés.

Dans la technique, ces méthodes doivent céder le pas à l'action directe de la base acétonique et des amines qu'il vaut mieux prendre à l'état de chlorhydrates.

Par exemple, on mélange intimement 10% de tétraméthyldiamidobenzophénone et 23% de chlorhydrate de métaxylidine, et on les chauffe environ quatre heures à 200° dans une chaudière émaillée munie d'un agitateur. Le mélange fond, se colore en orange intense, et finalement devient mordoré. Quand une tâte se dissout à peu près en entier, on dissout le tout dans l'eau bouillante, on filtre et on précipite par l'azotate de soude. La couleur se précipite en flocons oranges.

Ce sel se dissout facilement dans l'eau froide aiguisée d'acide acétique; les acides minéraux décolorent cette solution à chaud en scindant la couleur dans ses éléments.

La couleur teint facilement en jaune orange les fibres animales ou le coton tannisé.

On obtient des couleurs oranges analogues avec la tétraméthyl ou tétréthyl-diamidobenzophénone et les chlorhydrates d'orthotoluidine ou de cumidine.

Les dérivés de l'aniline ou de la paratoluidine sont rouge orange.

La métaphénylénediamine donne un brun orange : les α et β -naphthylamines fournissent un jaune brun.

Aucune auramine substituée n'a jusqu'ici été obtenue cristallisée. L'action des acides minéraux et des réducteurs est la même qu'avec l'auramine.

Revendications du brevet. — 1^o Procédé de préparation de couleurs basiques jaune pur (auramines) par la tétraméthyl — ou tétréthyldiamidobenzophénone, en les chauffant avec des sels ammoniacaux ou du chlorozincate d'ammoniaque, avec ou sans la présence du chlorure de zinc ou autres agents déshydratants.

2^o Procédé de préparation des couleurs désignées sous le n° 1, par l'action directe de l'ammoniaque sur les dérivés halogénés (décrits dans notre brevet 27789) de la téraméthyl — ou tétréthyldiamidobenzophénone.

3^o Procédé de préparation de couleurs basiques jaune d'or, rouge orange ou brunes (auramines substituées), en chauffant la téraméthyl, ou tétréthyldiamidobenzophénone avec les chlorhydrates d'aniline, d'ortho ou paratoluidine, de métaxylidine, de cumidine, de métaphénylénediamine, d' α et β -naphthylamine, avec ou sans la présence de chlorure de zinc ou autres agents déshydratants.

4^o Procédé de préparation des couleurs désignées en 3^o par l'action directe des amines aromatiques désignées en 3^o sur les dérivés halogénés (décrits dans notre brevet 27789) de la téraméthyl ou tétréthyldiamidobenzophénone.

5^o Procédé de préparation des amines substituées désignées en 3^o, en chauffant les auramines désignées en 1^o avec les amines désignées en 3^o.

Brevet 38433 du 3 juin 1886, à la BADISCHE ; addition au brevet 29060 : perfectionnements dans la préparation des auramines.

Par exemple, on chauffe à 150-200°, pendant 10 à 12 heures, un mélange de :

Tétraméthylamidobenzophénone	1 p.
Acétamide	1/3 p.
Chlorure de zinc	1 p.

en opérant comme dans le brevet principal.

Revendications. — Préparation d'auramines en chauffant la téraméthylamidobenzophénone (ou la tétréthyl) avec l'acétamide en présence du chlorure de zinc ou d'agents déshydratants du même genre.

L'auramine a été étudiée par Graebe (1) et par W. Fehrmann (2).

On la trouve à l'état pur sous la marque *Auramine O*; les marques I et II seraient des mélanges avec la dextrine.

Le produit commercial est une poudre jaune de soufre, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, mais en se décomposant, et fondant à 267°. Il cristallise facilement de l'alcool en lamelles dorées.

La solution jaune brun, concentrée et chaude, montre un spectre d'absorption caractéristique, composé de deux bandes claires : l'une assez brillante, dans le rouge, de B à C $1/2$ D; l'autre, peu intense dans le jaune de D $1/10$ E à D $3/10$ E; par la dilution, ces bandes décroissent jusqu'à disparaître.

La solution aqueuse de l'auramine donne par la soude un précipité blanc

(1) *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1887, p. 600; *Berichte*, XX, p. 3260.

(2) *Berichte*, XX, p. 2844.

soluble dans l'éther, mélange de base et d'acétone régénérée; cet éther cède de nouveau la base à l'acide acétique qui se colore en jaune.

La base $C^{17}H^{21}Az^3$ s'obtient à l'état de pureté en traitant par l'ammoniaque une solution alcoolique de la couleur; elle est incolore; mais se colore en jaune à la lumière, dans l'air séché par la chaux. Elle fond à 136° et se dissout abondamment dans l'alcool et l'éther.

Nous avons dit que les solutions d'auramine étaient décolorées par les acides minéraux. L'acide sulfurique concentré dissout la couleur en un liquide incolore, devenant jaune pâle par dilution.

Les solutions d'auramine donnent avec l'iодure de potassium un précipité jaune, anhydre, d'iodhydrate fusible à 267° . Dans les mêmes conditions, le sulfocyanate de potasse donne un précipité de sulfocyanate $C^{17}H^{21}Az^3 \cdot CSAzII + H_2O$ fondant vers $200-210^\circ$.

L'amalgame de sodium transforme l'auramine en solution alcoolique, en leuc-auramine



qui se sépare en cristaux incolores fusibles à 135° ; celle-ci se dissout dans l'acide acétique glacial avec une superbe coloration bleue, ainsi que dans le phénol fondu; elle est à peine soluble dans l'eau et peu dans l'alcool. En solution sulfurique, elle donne l'auramine par le permanganate.

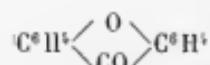
L'auramine, chauffée à 200° avec 4 p. d'acide chlorhydrique en tube scellé, donne de l'aniline, de la monométhylaniline, de l'acide amidobenzoïque et de la dianidobenzophénone.

L'hydrogène sulfuré et le sulfure de carbone la transforment en tétraméthyl-diamidothiobenzophénone, fusible à 202° .

La phénylauramine, préparée d'après le brevet, est peu soluble dans l'eau pure, assez soluble dans l'alcool et l'eau acidulée d'acide acétique. La base est insoluble dans l'eau et l'éther.

XANTHONE

C'est le nom donné par M. Graebe à l'oxyde de diphenylène acétone :



qui est le point de départ d'une série à laquelle appartient le jaune indien.

On l'a obtenu pour la première fois, en 1860, en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur le salicylate de soude; puis en chauffant le phénol avec l'oxyde de plomb; enfin en oxydant le produit de distillation de l'euxanthone avec la poudre de zinc et qui est l'oxyde de méthylénediphénylène $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}^2 \\ \diagdown \end{array} \text{C}^6\text{H}^4$.

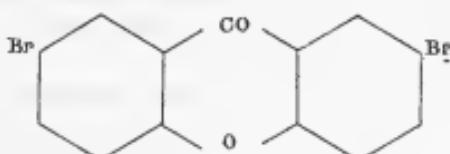
On l'obtient facilement par la distillation lente du salol (salicylate de phényle).

La xanthone cristallise en belles aiguilles blanches fondant à 174°, distillant à 349°-350° et volatiles avec la vapeur d'eau.

La poudre de zinc donne l'oxyde de méthylènediphénylène.

La potasse alcoolique la transforme en diorthoxybenzophénone, dont la xanthone est l'éther ou anhydride.

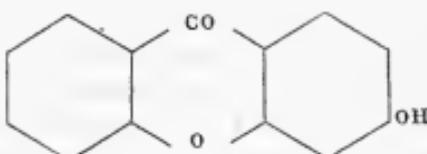
Le brome donne un dérivé monobromé fusible à 125° et un dérivé dibromé



fusible à 212°.

OXYXANTHONE

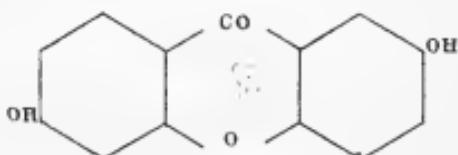
On n'en connaît qu'une, la méta :



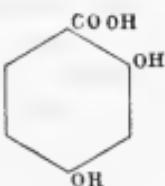
qu'on obtient en faisant agir la résorcine sur l'acide salicylique en présence du chlorure de zinc; elle fond à 146°. Elle se combine à la phénylhydrazine en donnant une hydrazone cristallisante dans l'alcool.

EUXANTHONE

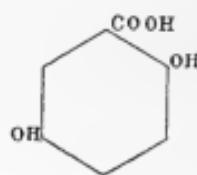
L'euxanthone a pour constitution :



On l'obtient par synthèse en chauffant quelques heures au réfrigérant à reflux un mélange d'acide β-résorcylique et gentisinique avec de l'anhydride acétique :



Acide β-résorcylique.



Acide gentisinique.

en distillant, l'euxanthone se sublime.

Le jaune indien en renferme de grandes quantités ; on prendra de préférence pour son extraction la marque G de Lefranc et C^e, qui en renferme jusqu'à 50 p. 100. La couleur est d'abord épaisse à l'alcool dilué, le résidu humide est trituré avec une solution de carbonate d'ammoniaque et filtré. L'euxanthone insoluble est purifiée par dissolution dans la soude et précipitation par un acide.

Elle fond à 240° et peut être sublimée en aiguilles jaunes.

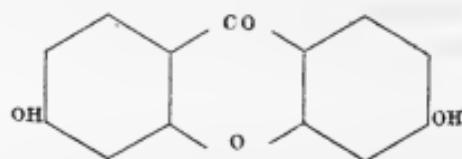
L'acide nitrique la transforme en acide styphnique.

Le dérivé acétyle fond à 185°.

Chaussée avec de l'eau et de l'amalgame de sodium, la solution jaune se décolore peu à peu et par les acides on obtient un précipité devenant rapidement violet à l'air et se dissolvant en rouge dans l'acide sulfurique.

Fondue avec la potasse, elle donne l'acide euxanthonique qui est une tétra-oxybenzophénone ; et qui fond vers 202° en régénérant l'euxanthone.

On connaît deux isoeuxanthones, l'une fondant au-dessus de 330°, obtenue à l'aide de la dinitroxanthone-β, fusible à 260°, et dont le dérivé diacétyle fond à 175° ; l'autre a pour constitution :

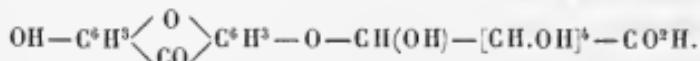


et s'obtient en chauffant l'acide résorcylique avec l'anhydride acétique ; elle fond à 245° et son dérivé diacétyle à 124°-130°.

ACIDE EUXANTHIQUE

On le prépare avec le jaune indien, marque A de Lefranc et C^e, ou le jaune indien brut ; on l'épuise à l'acide chlorhydrique et on reprend le résidu par du carbonate d'ammoniaque qui dissout l'acide euxanthique ; ce dernier se précipite par l'addition d'un acide.

L'acide est jaune clair, insoluble dans l'eau et fond à 156° ; à 160° il se décompose. Il est mono ou bibasique. Il dérive de la condensation de l'euxanthone avec l'acide glycuronique :



Le sel de magnésie a pour formule $\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{O}^{11}\text{Mg} + 5\text{aq}$. C'est le principal constituant du jaune indien.

Les sels de plomb sont également jaunes et insolubles.

JAUNE INDIEN

Le jaune indien est un sédiment qui se forme dans l'urine des vaches nourries de feuilles de mangouier. On le prépare dans un faubourg de Monghyr, ville

du Bengale. Les urines sont rassemblées dans d'étroits pots de terre et chauffées; la couleur se sépare et est recueillie sur une toile, puis mise à sécher. Une vache fournirait en moyenne 56^{er} de produit par jour, et la production totale annuelle peut s'élever à 5.090-7.500^{kg}. Sa composition a été trouvée :

Acide euxanthique	51,0 p. 100
Silice et alumine	1,3 —
Magnésium	4,2 —
Calcium	3,4 —
Eau et substances volatiles	39,0 —
	99,1

Pour en extraire la couleur, on sépare d'abord les parties extérieures noires ou vertes, décomposées et riches en euxanthone, puis on soumet à des lèvigations pour séparer les diverses marques de plus en plus jaunes suivant le prix et la richesse en acide euxanthique.

Pour doser dans le produit l'acide euxanthique et l'euxanthone, on broie le jaune avec de l'acide chlorhydrique dilué, on lave le produit à l'eau froide, on le reprend par le carbonate d'ammoniaque qui dissout l'acide euxanthique, et celui-ci est précipité par un acide et pesé; dans le résidu l'euxanthone est dissoute par la soude faible et précipitée par un acide.

HOMOLOGUES DU DIPHÉNYLMÉTHANE

En laissant de côté les dérivés du diphenyle, que nous étudierons plus loin, les homologues immédiats du diphenylméthane sont :

1^o Le benzyltoluène ou phénylcrésylméthane $C_6H^5-C_6H^2-C_6H^5-C_6H^3$ qui peut exister sous les modifications ortho, méta ou para; en chauffant le chlorure de benzyle avec du toluène et du chlorure d'aluminium, on obtient un mélange de deux isomères : ortho, para, qui bout à 280°, et qu'on n'a pas pu dédoubler; par oxydation, on en retire deux acides benzoylbenzoïques séparables par les sels de baryum, le para étant peu soluble.

2^o Diphenyléthane (C_6H^5)²CH—CH³, qui s'obtient en condensant la benzine et la paraldéhyde par l'acide sulfurique et bout à 268°; par oxydation, il donne la benzophénone. Son dérivé trichloré s'obtient de même par le chloral et la benzine et donne par la potasse le dichlorodiphényléthylène (C_6H^5)²C=C(Cl)².

3^o Le dibenzyle $C_6H^5-C_6H^2-C_6H^2-C_6H^5$, qui se forme soit en traitant le chlorure de benzyle par le sodium, soit en chauffant le chlorure d'éthylène avec la benzine et le chlorure d'aluminium. Il cristallise en aiguilles fusibles à 52° et bouillant à 284°. L'acide azotique fumant donne un dérivé diparanitré fusible à 166° et une petite quantité de dérivé orthoparadinitré. Les agents oxydants le transforment en stilbène.

Le dinitrodibenzyle est l'objet du brevet allemand 39381 du 5 septembre 1886, à L.-F. Roser, et se prépare en faisant agir l'oxyde stanneux en solution alcaline sous le chlorure de benzyle paranitré.

STILBÈNE

C'est le diphenyléthylène symétrique

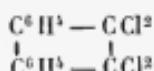


Il a été découvert par Laurent et se forme dans de nombreuses réactions pyro-génées, ou bien en faisant agir le sodium sur l'aldéhyde benzoïque; on en obtient environ 10 p. 100 en faisant passer du toluène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge sombre dans un tube en fer. Il cristallise en tables incolores, fondant à 119°,5 et bout sans décomposition à 292°. Il se combine au chlorure de picryle en donnant des aiguilles fusibles à 70°.

L'acide parazoxystilbènedisulfureux se forme en traitant par la soude l'acide paranitrocresylsulfureux; nous l'étudierons dans le deuxième volume; par réduction, il fournit un acide diamidostilbènedisulfureux (brevet 38735 du 29 janvier 1886, à Leonhardt). Pour préparer ce dernier, on fait digérer 50% de paranitrocresylsulfite de soude, 700^{lit.} d'eau et 30^{kg} de lessive de soude à 40° B. La solution se colore de plus en plus en rouge : au bout de quelques heures, le dérivé oxyazoïque est formé et peut être précipité par le sel : il teint en jaune; pour le réduire, on fait bouillir la solution en ajoutant peu à peu de la poudre de zinc jusqu'à décoloration; on filtre à chaud, puis on précipite par l'acide chlorhydrique.

On peut aussi réduire le composé nitré par l'acide chlorhydrique et l'étain, ou le chlorure stanneux, jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus que faiblement par un excès d'alcali. L'acide obtenu est purifié par dissolution dans un alcali et précipitation par un acide : c'est une poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau. Son sel de baryte, précipité de sa solution par le sel marin, forme de jolis feuillets nacrés.

En sa qualité de carbure non saturé il fixe 1 molécule de brome ou de chlore; ces composés chauffés avec la potasse alcoolique donnent le diphenylacétylène ou tolane fusible à 60°. Le tolane se forme aussi en chauffant avec la poudre de cuivre le phénylchloroforme ou trichlorure de benzyle $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CCl}_3$, en même temps que le tétrachlorure de tolane



- cristallisé en aiguilles fusibles à 163°, composé très stable, résistant à la potasse alcoolique, à l'acide nitrique ou chromique, au sodium, et qui, avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc, fournit un brun violet.

BENZOÏNE

Le dibenzyle ne peut donner, d'après sa formule, que des acétones : l'une est la désoxybenzoïne $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^5$, fusible à 45°, et l'autre est le ben-

zile $C_6H^5-CO-CO-C_6H^5$, fondant à 90°. Par réduction, le benzile donne un alcool secondaire-acétone, la benzoïne $C_6H^5.CO-CH(OH)-C_6H^5$, que l'on obtient également en polymérisant l'aldéhyde benzoïque par la potasse alcoolique contenant du cyanure de potassium, et qui se trouve quelquefois dans l'essence d'amandes naturelle. Elle fond à 137°. Les agents oxydants la transforment en benzile, les agents réducteurs en hydrobenzoïne, qui est l'alcool deux fois secondaire ($C_6H^5.CH.OH)_2$; celle-ci fond à 136° et a été obtenue par Zinin en réduisant par le zinc l'aldéhyde benzoïque dissoute dans l'alcool chargé de gaz chlorhydrique.

TRIPHÉNYLMÉTHANE

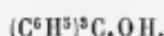
Le triphénylméthane a été découvert par Kékulé et Franchimont en faisant agir le chlorure de benzylidène sur le mercure phényle. On l'obtient facilement en faisant agir, d'après Friedel et Crafts, le chloroforme sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium. Pour cela, on mélange 200^{gr} de chloroforme avec 1.400^{gr} de benzine pure et on ajoute peu à peu 200^{gr} de chlorure d'aluminium, en chauffant un peu à la fin de la réaction tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On verse dans l'eau, on décante l'huile, qu'on distille dans une bouteille en cuivre; la masse moussue beaucoup; il passe d'abord de l'eau; vers 200°, il se dégage de l'acide chlorhydrique et on recueille à part la portion 200-300°, formée surtout de diphenylméthane qu'on rectifie; enfin, on recueille à part ce qui passe au-dessus de 300°, qu'on fait cristalliser dans la benzine puis dans l'alcool.

Le rendement est d'environ 500^{gr} de triphénylméthane et de 430^{gr} de diphenylméthane.

Le triphénylméthane cristallise de la benzine en aiguilles fondant à 92° et distillant à 359°. Il est insoluble dans l'eau. Il se combine à l'alcool d'où il cristallise et fond alors à 78°.

Il fixe du potassium à 200° en perdant de l'hydrogène et donne un composé $(C_6H_5)_3CK$ qui absorbe l'acide carbonique en donnant le triphénylacétate de potasse.

Le brome en présence de potasse le convertit en triphénylcarbinol



Celui-ci s'obtient plus facilement en oxydant par l'acide chromique le triphénylméthane dissous dans 3 p. d'acide acétique; quand une tâte précipite par l'eau des cristaux qui ne fondent plus par l'eau bouillante, on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans la benzine bouillante.

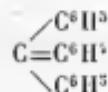
Le triphénylcarbinol se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine, et forme des cristaux clinorhombiques fusibles à 157°; il distille sans décomposition au-dessus de 360°. C'est un alcool tertiaire, comme le montre sa formule.

Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure $(C_6H_5)_3CCl$, qui, par l'ammoniaque donne l'amidotriphénylméthane $(C_6H_5)_3C.AzH_2$, fusible à 103° (1),

(1) Cette base, méthylamine triphénylée, ne donne pas d'urée avec l'acide cyanique ni de sulfourée avec le sulfure de carbone et la potasse alcoolique: ses sels sont solubles dans l'alcool, peu

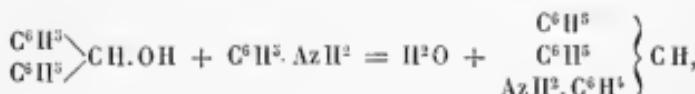
insoluble dans l'eau, et par l'aniline le phénylamidotriphénylméthane fusible à 144°,5.

Par la chaleur, le chlorure de triphénylméthyle perd de l'acide chlorhydrique et donne le diphenylphényléneméthane.



aiguilles groupées en étoiles et fusibles à 145°.

En chauffant le benzhydrol, alcool secondaire de la benzophénone, avec l'aniline et du chlorure de zinc, on obtient un amidotriphénylméthane isomère du précédent



lamelles fusibles à 84°, insolubles dans l'eau ; le chloroplatinate est peu soluble dans l'eau et forme une poudre cristalline jaune clair.

Les dérivés monosubstitués du triphénylméthane ne donnent pas de matières colorantes par oxydation. On ne peut les obtenir que par voie indirecte, le triphénylméthane ne donnant directement que des dérivés trisubstitués.

Pour la même raison, les dérivés bisubstitués s'obtiennent en condensant l'aldehyde benzoïque avec des dérivés divers monosubstitués.

Enfin, les dérivés trisubstitués s'obtiennent soit en partant du triphénylméthane, soit par condensation.

L'oxydation change ces dérivés en matières colorantes, qui sont des produits de substitution, soit du triphénylcarbinol, soit du diphenylphényléneméthane. Les agents de réduction agissent sur ces matières colorantes en régénérant les dérivés du triphénylméthane incolores, qui, pour cette raison, sont souvent appelés les leucodérivés de couleurs correspondantes, et seront étudiés en même temps que ces couleurs.

CRÉSYLDIPHÉNYLMÉTHANE

On n'en connaît que deux isomères sur trois.

Le dérivé méta s'obtient en traitant la leucaniline par l'acide nitreux et l'alcool bouillant. Il fond à 59°,5 et est peu soluble dans l'alcool froid et l'alcool méthylique. L'acide chromique donne le carbinol correspondant fusible à 150°, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, peu dans l'éther de pétrole ; il distille sans décomposition ; par oxydation, il fournit un acide non étudié.

Le dérivé para s'obtient par le benzhydrol et le toluène et fond à 71°.

DIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE

On broie soigneusement 43 p. de chlorhydrate d'aniline avec environ autant de chlorure de zinc et en chauffant au bain-marie et agitant on mélange peu à

solubles dans l'eau, qui à l'ébullition les dédouble en carbinol et sel ammoniacal ; leur saveur est très amère ; l'oxalate est peu soluble dans l'alcool chaud et fond à 253°. L'anhydride acétique engendre un dérivé acétylé fusible à 207°.

peu 16 p. d'aldéhyde benzoïque; on ajoute après quelque temps un peu d'eau et on chauffe au bain d'huile à 110-120° pendant 5 à 10 heures. On se débarrasse de l'aldéhyde benzoïque en distillant le produit avec de l'acide sulfurique dilué, on précipite par la soude et on chasse l'aniline en excès par la vapeur. La base restante (environ 80 p. 100 du rendement théorique) est purifiée par dissolution dans l'acide sulfurique faible, filtration, précipitation par l'ammoniaque et cristallisation dans la benzine puis dans l'éther anhydre.

On a aussi indiqué les proportions suivantes : 28 p. sulfate d'aniline, 10 p. aldéhyde benzoïque, 20 p. chlorure de zinc, dont on fait une bouillie avec un peu d'eau et qu'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur de l'aldéhyde ait à peu près disparu; on termine comme plus haut.

Les deux groupes amidés sont dans la position para.

La base est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'éther de pétrole et en cristallise en aiguilles groupées fusibles à 139°. Elle se combine molécule à molécule avec la benzine en donnant des prismes fusibles à 100°, peu solubles dans l'éther de pétrole et perdant la benzine à 120°. Elle donne un chloroplatinate très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Ses dérivés nitrés seront décrits plus loin (p. 394).

L'acide nitreux en solution aqueuse la transforme en dioxytriphenylméthane.

DIAMIDOTRIPHÉNYLCARBINOL

On chauffe à 180° au réfrigérant ascendant, pendant 4 heures, un mélange de 40 p. chlorhydrate d'aniline, 45 p. nitrobenzine, 40 p. trichlorure de benzyle et 5 p. limaille de fer. On reprend par l'eau et on enlève la nitrobenzine par distillation à la vapeur; on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on filtre et on épouse le résidu par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, on obtient des cristaux bleu foncé à reflets cuivrés du chlorhydrate de la base, qu'on purifie par cristallisation et dont la base est isolée par les alcalis.

On l'obtient également en oxydant le diamidotriphényméthane ou en condensant le chlorure de paramidozenophénone



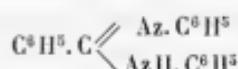
avec l'aniline par l'acide sulfurique.

La base est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et la benzine, et forme de petits cristaux jaunâtres fusibles au-dessous de 100° en une huile violette. Les acides la dissolvent avec coloration violet pâle, passant au violet rouge par la chaleur; un excès d'acides minéraux décolore ces solutions. Les iodures alcooliques la transforment en verts de la famille du vert malachite. L'aniline à 150° en présence d'acide acétique donne un bleu verdâtre.

Les sels de cette base se dissocient par l'eau bouillante, ce qu'on évite en ajoutant un excès d'acide. Ils teignent mal les fibres en violet.

La poudre de zinc et l'acide chlorhydrique régénèrent la leucobase, diamidotriphényméthane.

Ajoutons ici que l'action de l'aniline sur le trichlorure de benzyle avec ou sans chlorure de zinc, donne non pas le chlorure de dianiidotriphénylméthyle, comme l'indique la théorie, mais la diphenylbenzamidine fusible à 144°.



L'orthotoluidine traitée comme plus haut donne un composé tout à fait analogue, diamidodicrésylphénylecarbinol, un peu plus bleuâtre. La paratoluidine ne donne pas de matières colorantes.

La monométhylaniline donne un vert bleu ; la diphenylamine un vert bleuâtre que nous étudierons plus loin sous le nom de viridine.

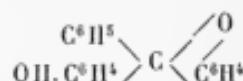
DIOXYTRIPHÉNYLMÉTHANE

Outre le mode de formation qui vient d'être indiqué, on peut l'obtenir par la réduction de la benzaurine ou dioxytriphenylecarbinol. Il cristallise en aiguilles brillantes, jaunâtres, fondant à 161°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial, dans les alcalis dont les acides le précipitent ; les oxydants régénèrent la benzaurine.

Le ferricyanure le transforme en un composé brun, amorphe, tout à fait insoluble dans l'eau et les alcalis.

BENZAURINE

C'est le dioxytriphenylecarbinol ou plutôt son anhydride



On l'obtient en chauffant 1 molécule de trichlorure de benzyle avec 2 molécules de phénol au bain-marie. Quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on chasse l'excès de phénol par la vapeur et on reprend la masse résineuse par du bisulfite de soude chaud ; on précipite de cette solution la benzaurine par l'acide chlorhydrique. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble en jaune dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial ; peu soluble dans la benzine. Les alcalis la dissolvent avec une couleur violette, qui passe peu à peu à l'air. Elle teint la soie en jaune d'or. Elle n'offre pas encore d'intérêt industriel.

L'anhydride acétique donne un dérivé diacétyle fusible à 119°.

TÉTROXYTRIPHÉNYLMÉTHANE

C'est la leucobase de la résorcine-benzéine, dont on l'obtient par l'action de la poudre de zinc en solution acide ou alcaline à chaud.

Elle cristallise en longues aiguilles blanches fusibles à 171° ; peu solubles dans

t'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial. Par oxydation, elle régénère la résorcine-benzéine.

RÉSORCINE-BENZÉINE

En chauffant doucement 2 molécules de résorcine avec 1 molécule de trichlorure de benzyle, il se dégage de l'acide chlorhydrique ; on monte la température jusqu'à 190 ou 200°, on laisse refroidir, on dissout dans la soude diluée et on précipite par l'acide acétique la résorcine-benzéine sous la forme d'un précipité cristallin jaune. Dissoute dans un mélange d'alcool et d'acide acétique glacial, elle cristallise en prismes dichroïques, jaunes par transparence et violets par réflexion. Le produit précipité se dissout aisément dans l'alcool ; les cristaux se dissolvent mal, mais plus facilement si on ajoute un peu d'acide chlorhydrique ou acétique. Le produit séché à 100° a pour formule $C^{38}H^{15}O^9$ ou $C^{38}H^{30}O^9$, ce qui correspond à un anhydride du tétr oxytriphenylcarbinol ; à 130°, il perd deux molécules d'eau et a pour formule $C^{38}H^{26}O^7$.

La solution est orange et possède à l'état dilué une fluorescence verte comme la fluorescéine ; elle teint la soie en jaune. La solution alcaline est brun jaune.

En traitant par la quantité théorique de brome en solution acétique, la résorcine-benzéine dissoute dans l'alcool et l'acide acétique glacial, puis complétant la précipitation par l'eau, on obtient un dérivé tétrabromé peu soluble dans les dissolvants usuels, qui offre les plus grandes analogies avec l'éosine, teint la soie et la laine en nuances analogues, offre à peu près le même spectre et donne également dans les alcalis une solution rouge grenat avec une fluorescence verte un peu plus faible cependant que l'éosine.

Le trichlorure de benzyle en réagissant sur les divers phénols, crésylols, pyrocatechine, orcine, β -naphtol, engendre des composés analogues, jaunes ou oranges. En général, les acides aromatiques se condensent avec les phénols en présence de chlorure de zinc, de bichlorure d'étain, d'acide sulfurique ou autres agents déshydratants. Nous décrirons ici les benzéines connues.

Quant aux dérivés amidoalkylés de la résorcine-benzéine, qui constituent les rosamines et les rosindamines, nous avons cru devoir renvoyer leur description à la suite des phthaléines.

ORTHOCRÉSYLOLBENZÉINE

On chauffe au bain-marie dans une capsule 50 p. d'orthocrésylool avec 46 p. de trichlorure de benzyle ajouté goutte à goutte. Au bout de quelques heures, quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on laisse refroidir le produit, on chasse l'excès d'orthocrésylool par la vapeur d'eau, on dissout dans la soude, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique ; on lave, on dissout dans le bisulfite de soude presque bouillant ; enfin on précipite par l'acide chlorhydrique.

Le produit se dissout facilement dans l'alcool et l'acide acétique glacial, moins dans l'éther, peu dans la benzine froide, à peine dans l'eau bouillante. Les

alcalis le dissolvant avec une couleur rouge violacée, un peu plus bleuâtre que la benzaurine; la couleur passe à l'air, surtout à chaud. Le produit ne perd pas de poids à 100° et fond vers 220°.

Par réduction, il donne le diparoxyméthacryloylméthane, qui fond à 170°, et qui se forme en quantité notable dans la préparation de la couleur indiquée plus haut; c'est le produit insoluble dans le bisulfite; sa solution alcaline régénère peu à peu la benzéine à l'air.

L'anhydride acétique donne un dérivé diacétylé fusible à 94°; le chlorure de benzoyle, un dérivé dibenzoylé fusible à 91°,5. En nitrant le corps dissous dans l'acide acétique, on obtient un dérivé dinitré fondant à 127°.

Le métacrésylol se comporte comme l'ortho. Le para ne donne qu'un produit incolore.

PYROGALLOL-BENZENE

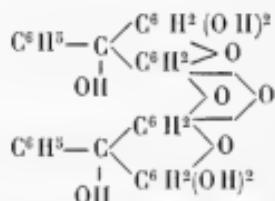
Sur 50^{gr} d'acide pyrogallique, on verse peu à peu 45^{gr} de trichlorure de benzyle, et on chauffe peu à peu à 160°, en agitant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir et on fait bouillir la masse avec de l'eau; elle se réduit en poussière qu'on filtre et qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique chaud. On obtient environ 30^{gr} de produit pur.

Elle est insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, la benzine; assez soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme chaud, et dans une solution chaude d'acétate de soude avec couleur rouge foncé; presque insoluble dans l'acide acétique glacial à froid, qui en dissout environ 1/60° à l'ébullition. Elle se dissout dans les alcalis, mal dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins; la solution neutre a une couleur violet bleu, qui passe au bleu bleuet par le plus léger excès d'alcali; les acides la précipitent; un excès d'acide produit une décomposition, car en reprenant par les alcalis, il reste non dissous des flocons bleus.

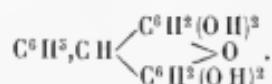
L'anhydride acétique engendre un dérivé tétracétylé fusible à 208°.

Elle se combine à l'acide picrique en donnant des aiguilles rouges qui renferment 2 molécules d'acide picrique pour une de benzéine.

La pyrogallolbenzéine a pour formule $C^{28}H^{26}O^{11}$; c'est un anhydride dont la constitution paraît être :



Par réduction, elle donne un anhydride de l'hexaoxytriphenylméthane :



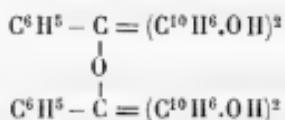
Ses qualités tinctoriales sont médiocres; elle donne cependant avec l'alumine

et l'oxyde de fer des laques violettes assez belles, mais qui sont décomposées déjà par l'acide acétique.

α -NAPHTOLBENZÉINE

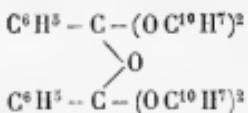
En chauffant au bain-marie 60^or de trichlorure de benzyle et 90^or d' α -naphtol, puis traitant par la soude quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, filtrant pour séparer une matière brune et précipitant par un acide, on obtient des flocons bruns qu'on purifie en les dissolvant à plusieurs reprises dans l'alcool et les précipitant par l'acide chlorhydrique avec lequel la benzéine forme une sorte de combinaison insoluble et peu stable; finalement ce dépôt est lavé à l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique.

L' α -naphtolbenzéine est insoluble dans l'eau, et fond sous l'eau bouillante sans s'y dissoudre. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisant en orange. Elle se combine aux alcalis et aux acides, en donnant des précipités vert foncé, quand on traite sa solution alcoolique soit par les alcalis dissous dans l'alcool, soit par les acides minéraux concentrés. Sa formule paraît être :



ce qui en fait un anhydride.

Dans les mêmes conditions, le β -naphtol ne donne qu'un produit blanc et neutre, probablement :



TÉTRAMÉTHYLDIAMIDOTRIPHÉNYLMIÉTHANE

On l'obtient comme produit intermédiaire de la fabrication du vert malachite, en condensant l'aldéhyde benzoïque avec la diméthylaniline; ou bien en réduisant le vert malachite par le zinc et l'acide chlorhydrique et précipitant la base par la soude; enfin on l'obtient en chauffant avec le baryte la diméthylaniline-phthaline, ou en condensant par le chlorure de zinc la diméthylaniline avec l'acide phénylglyoxylique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO.CO}^2\text{H}$.

Une bonne méthode de préparation consiste à mélanger dans une capsule de porcelaine, 1 molécule d'aldéhyde benzoïque, avec 2 molécules de diméthylaniline, et un poids égal de chlorure de zinc sec (1) : après la première action, on chauffe au bain-marie; quand la masse est visqueuse, on rajoute un peu d'eau pour en faire une bouillie homogène et on chauffe jusqu'à ce qu'on ne sente

(1) Comme agent de condensation, l'acide oxalique sec donne aussi de très bons résultats et est préféré pour les couleurs éthylées.

presque plus l'odeur de l'aldéhyde. On distille à la vapeur, on sépare par décantation la leucobase et on la fait cristalliser, on en obtient 90 p. 100 du rendement théorique.

La base est incolore, légèrement soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'éther et la benzine, peu soluble dans l'alcool froid. Elle se présente sous trois modifications différentes, suivant les conditions dans lesquelles elle cristallise: en aiguilles groupées fondant à 102°; en cristaux fusibles à 93°; en sphères fondant encore plus bas; souvent on observe un mélange de ces formes, qui fond alors entre 95 et 99°.

La base peut se distiller sans décomposition en petites quantités de 2 à 3%; séchée à l'abri de l'air, elle se conserve blanche, mais se colore en vert à l'air.

Dissoute dans l'alcool méthylique, elle se combine à 2 molécules d'iodure de méthyle en tubes scellés à 100°, et engendre un iodométhylate



qui cristallise dans l'eau en tables à 6 pans, incolores, fondant vers 231° en perdant l'iodure de méthyle.

L'acide sulfurique à 110-120° donne des dérivés sulfoconjugués, que nous étudierons plus loin. L'acide nitrique fournit un dérivé hexanitré insoluble dans l'eau et fusible à 200°.

Les agents oxydants la transforment en vert malachite, puis, employés en excès, donnent un produit de plus en plus bleu, puis rouge violacé; enfin la couleur est détruite. Les acides minéraux favorisent cette oxydation. Parmi tous les oxydants proposés et brevetés que l'on trouvera plus loin, c'est encore le bioxyde de plomb qui est le plus employé.

La leucobase engendre des sels définis biacides; leur solution se colore assez vite à l'air.

Le chlorhydrate $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^2 \cdot 2\text{HCl}$ cristallise en aiguilles incolores groupées concentriquement; il est hygroscopique et très soluble dans l'eau, dont on le précipite par l'alcool éthéré. Il perd facilement une molécule d'acide chlorhydrique par la dilution ou la dessiccation à 100°.

Le chloroplatinate est peu soluble dans l'eau; c'est un préoipité blanc verdissant un peu à l'air.

Le picrate se prépare facilement en liqueur éthérée et est peu soluble dans l'alcool froid, dont il cristallise en aiguilles jaunes.

VERT MALACHITE

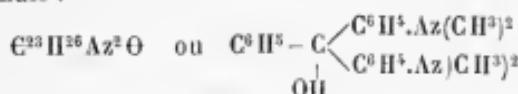
TÉTRAMÉTHYLDIAMIDOTRIPHÉNYLCARBINOL

Il a été découvert simultanément par Döbner, en faisant agir le chlorure de zinc sur un mélange de phénylchloroforme (trichlorure de benzyle) et de diméthylaniline, et par O. Fischer, en oxydant le tétraméthyldiamidotriphénylméthane, ou en condensant le chlorure de benzoyle avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc.

On l'obtient très facilement en chauffant dans un tube à essais 4^{cc} de chlorure de benzoyle avec 2^{cc} de diméthylaniline et gros comme un pois de chlorure de zinc pulvérisé ; la masse devient verte. En l'absence du chlorure de zinc, on a la diméthylamidodibenzoylbenzine ($\text{CH}_3^2\text{Az.C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CO.C}_6\text{H}_5)^2$, incolore, fusible à 55°.

La base se prépare à l'état pur en traitant l'oxalate, sel qui cristallise facilement dans l'eau, par l'ammoniaque ; on la lave, on l'essore dans du papier filtre, on la sèche et on la fait cristalliser dans la benzine.

Elle a pour formule :



Elle cristallise en prismes fusibles à 132°. Elle est insoluble dans l'eau froide et fond dans l'eau bouillante sans se dissoudre ; elle est assez soluble dans l'alcool froid ; l'éther la dissout assez bien à l'état fraîchement précipité, mal à l'état cristallisé. La benzine et l'éther de pétrole, surtout chaud, le sulfure de carbone et l'acétone la dissolvent.

Elle se combine à la longue aux alcools en donnant des éthers.

Elle se dissout dans les acides avec une couleur verte, d'abord peu intense, qui se fonce par le repos ou par la chaleur.

Les hypochlorites donnent des produits plus bleus. Cette action a été brevetée en Allemagne par la fabrique de couleurs de Griesheim (Dittler et C°), sous le n° 27273, du 15 septembre 1883 :

1^o On dissout, par exemple, dans 1.000^{lit} d'eau, 20^{kg} d'oxalate du vert malachite, et on acidule par 50^{kg} d'acide acétique ; en remuant, on ajoute 7^{kg} de chlorure de chaux en bouillie ; au bout d'une demi-heure on filtre, on précipite par l'ammoniaque la base qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite par le sel une couleur verte.

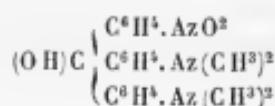
2^o Si l'on emploie 20^{kg} de chlorure de chaux au lieu de 7^{kg}, la nuance obtenue est plus bleue.

Le vert brillant donne des nuances analogues, mais plus jaunes.

3^o On dissout dans 2.000^{lit} d'eau 53^{kg} de vert malachite (oxalate), avec 400^{kg} d'acide chlorhydrique, et on mélange une solution de 48^{kg} de brome dans la soude ; on précipite par l'ammoniaque une masse bronzée dont les acides extraient une couleur bleu verdâtre. En employant plus de brome, les couleurs sont plus bleues.

Revendications du brevet. — Procédé de préparation de dérivés chlorés et bromés des produits tétraméthylés et tétréthylés du diamidotiphénylcarbinol, par l'action sur ceux-ci du chlore ou du brome en solution aqueuse.

L'acide nitrique fumant donne avec le vert malachite un dérivé probablement hexanitré ; mais si on traite la base eu solution sulfurique par le nitrate de soude ou de méthyle, on obtient un dérivé :



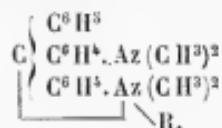
les trois substitutions étant dans la position para, et dont nous reparlerons plus loin (brevet 16105).

L'acide sulfurique transforme le vert en vert sulfoconjugué.

Les agents réducteurs le transforment en leucodérivé.

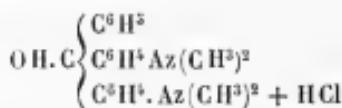
Le vert est très sensible aux oxydants en liqueur acide; aussi quand on oxyde le leucodérivé, une partie de la couleur déjà formée se trouve détruite avant que le leucogénine ne soit entièrement transformé. Il se forme dans cette action le diamidotriphénylearbinol, qui est violet, et, qui, en petite quantité, donne au vert une nuance un peu plus bleue.

Sels. — Les sels sont diaides ou monoacides; ils se forment avec élimination d'eau aux dépens de l'hydroxyle du carbinol; en résumé, la base se comporte comme si elle était l'hydrate d'une base exempte d'oxygène :

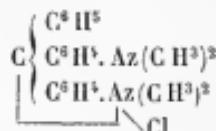


D'après E. et O. Fischer, la combinaison de la base avec un acide se passerait en deux phases.

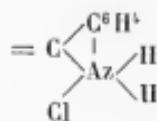
1° La base incolore se dissout dans l'acide en donnant une solution à peine colorée :



2° La solution devient de plus en plus colorée, pendant que le composé perd de l'eau aux dépens de l'hydroxyle du carbinol :



Et ce groupement théorique :



constitue un groupement chromogène d'après la théorie de Witt.

Le monoehlorhydrate est très soluble dans l'eau.

Le ehlorozincate $3(\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{Az}^2, \text{HCl}) + 2\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ fournit de beaux cristaux brillants vert foncé, très solubles dans l'eau et l'alcool; il fond à 130° en se déecomposant.

Une autre eombinaison $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{Az}^2, \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ est eonstruite sur le même type qu'un composé analogue d'aniline : ce sont des cristaux verts foncés, très solubles, anhydres à 400°.

Le chloroplatinate est vert foncé et insoluble dans l'eau.

Le sulfate $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{Az}^2, \text{H}_2\text{SO}_4$ forme de gros cristaux verts, ou bien des prismes verts à reflets dorés renfermant 4 molécules d'eau.

L'oxalate $2(\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{Az}^2)\cdot 3\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude et l'alcool; ce sont de gros prismes verts brillants, décomposés à 100°.

Le picrate $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{Az}^2\cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$ est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et l'alcool froid, très soluble dans la benzine et l'alcool chauds, dont il cristallise en petites aiguilles vert foncé, qu'on peut sécher à 100° sans altération. Un dipicrate, renfermant par conséquent $2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$, cristallise de la benzine en prismes verts à reflets dorés.

L'iodométhylate $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}\cdot 2\text{CH}^3\text{I}$ s'obtient en chauffant à 100° la base avec l'iодure de méthyle et l'alcool éthylique. Ce sont des lamelles vert clair, groupées en rosettes, dont la solution aqueuse est à peine colorée et n'a pas de propriétés tinctoriales; elles fondent à 171° en se décomposant, et sont peu solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. C'est plutôt le diméthyliodhydrate de tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol qu'un sel de vert malachite.

L'éthylate $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{Az}^2\cdot \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ fond à 162° et se forme en chauffant la base avec de l'alcool à 110°.

Action des réactifs sur le vert malachite. — La couleur se dissout intégralement en vert dans l'eau et dans l'alcool amylique qui l'enlève à l'eau.

Les acides minéraux en petite quantité rendent cette solution jaune orange; l'eau rétablit la couleur verte.

La soude donne une coloration vert sale, puis après dilution un précipité vert, qui se redissout dans les acides.

L'ammoniaque donne un liquide opalin ou un précipité jaune sale.

Le bichlorure d'étain donne un précipité vert.

Le chlorure de chaux et les oxydants rendent le liquide plus bleu, puis violet, enfin le décolorent.

Essai sur les tissus. — Le vert malachite se distingue du vert à l'iode en ce que, chauffé à 120° par application d'un fer chaud, il ne change pas de teinte, celui à l'iode devenant violet.

Le savon enlève la couleur à la fibre avec coloration bleue.

Les alcalis décolorent le tissu, qui se recoloré par les lavages.

L'acide acétique enlève la couleur qui devient plus bleue.

L'acide chlorhydrique, ou mieux son mélange à parties égales avec de l'eau et du bichlorure d'étain, rend le tissu orange en lui enlevant partie de sa couleur; par lavage à l'eau le vert revient.

SULFO DE VERT MALACHITE

Le vert malachite est introduit dans un excès d'acide sulfurique concentré ou fumant que l'on chauffe modérément jusqu'à ce qu'une tâche, dissoute dans l'eau bouillante, ne donne plus de précipité par la soude caustique. La masse épaisse, brun jaune, est versée dans une assez grande quantité d'eau, saturée par le carbonate de soude, enfin évaporée. Par le refroidissement, le sel de soude monosulfococonjugué cristallise, les sels plus substitués restant solubles et n'ayant pu encore être obtenus purs.

L'acide libre cristallise en aiguilles vertes à reflet brun rouge, est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude. Sa solution reste verte en présence d'un excès d'acides minéraux.

Le sel de soude cristallise en lamelles argentées presque incolores, devenant vertes à l'air, peu solubles dans l'eau froide, très solubles à chaud, peu solubles dans l'alcool.

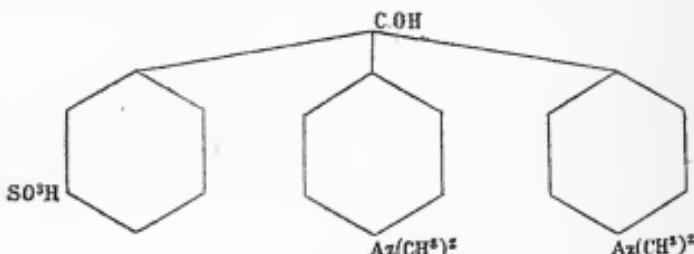
Le sel de magnésie ($C^{23}H^{23}Az^2SO^3)^2Mg + 4H^2O$ forme des aiguilles incolores groupées concentriquement, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, verdissant à l'air ; à 100° elles deviennent vert foncé à reflet cuivré, sans perdre de poids ; à 180° , elles perdent 2 molécules d'eau.

Le sel de chaux $C^{23}H^{23}Az^2SO^3)^2Ca + 3H^2O$ cristallise en aiguilles incolores qui se comportent absolument comme le sel de magnésie, sauf qu'elles perdent toute leur eau à 180° .

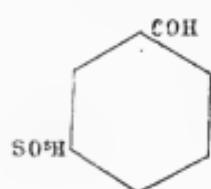
Les autres sels sont peu solubles ; ainsi le sel de baryte et celui de cuivre sont des précipités très peu solubles.

Cet acide se trouve dans le commerce sous le nom de *vert malachite* et s'obtient en traitant 100% de tétraméthyldiamidotiphénylméthane (leucobase du vert) par 500% d'acide sulfurique concentré au bain-marie jusqu'à ce que la solution ne précipite plus par la soude, saturant par le carbonate de soude, acidulant d'acide acétique et oxydant à froid par 75% de bioxyde de plomb en suspension dans l'eau, ou par du bioxyde de manganèse. Le précipité rassemblé est neutralisé par la soude diluée et filtré bouillant ; c'est le sel de soude qu'on livre au commerce. Sa solution est verte et se décolore par la soude : en solution concentrée on a un précipité blanc ; l'acide chlorhydrique ne le modifie pas, mais détermine la formation de cristaux brun rouge d'acide. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune qui, par dilution, passe à l'orange, au jaune verdâtre, enfin au vert. Le bichlorure d'étain donne un précipité vert ; le chlorure de chaux décolore peu à peu la solution.

La Société par actions de fabrication de l'aniline a breveté sous le n° 25373, comme nous le verrons plus loin, un acide métasulfoconjugué



du vert malachite, obtenu en condensant l'aldéhyde métasulfonylbenzoïque avec

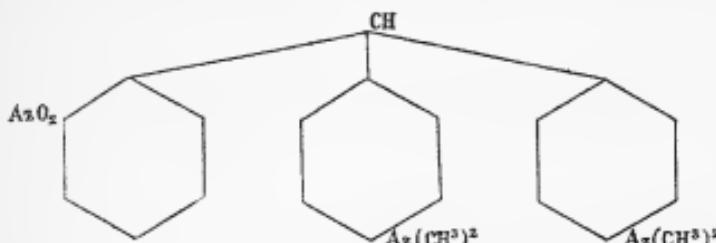


la diméthylaniline et oxydant le leuco formé.

Le sel de soude est une poudre verte foncée, soluble dans l'eau en vert bleuâtre, et qui teint en vert bleuâtre. La solution est décolorée par l'ammoniaque, et par l'acide chlorhydrique passe au vert jaunâtre, puis au jaune.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DU VERT MALACHITE

En condensant au-dessous de 100° l'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc, on obtient une leucobase cristallisée en



prismes jaunes d'or, fusibles à 163°, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans la benzine.

Par oxydation, on obtient un vert un peu plus bleuâtre que le vert malachite.

Le zinc et l'acide chlorhydrique réduisent la leucobase en donnant un dérivé orthoamidé dont la base fond à 135° et qui se distingue de ses isomères en ce que, par oxydation au peroxyde de plomb et à l'acide acétique, il donne un bleu.

Si l'on oxyde la leucobase par l'acide arsénique sirupeux à 130-150°, il se forme une couleur brun rouge dont la solution éthérée jaune a une fluorescence verte, et qui appartient peut-être au groupe de la chrysaniline.

La leucobase acétylée fond à 186° et par oxydation donne un beau vert bleuâtre avec élimination de l'acide acétique : la base de ce vert fond à 190°.

L'aldéhyde orthoamidodichlorobenzoïque fusible à 77° et obtenue en réduisant par le sulfate ferreux et l'ammoniaque l'aldéhyde dichloronitrée du brevet 322238 (p. 205) donne un vert par condensation avec la diméthylaniline (Gnehm, *Berichte*, XVII, 754).

Avec l'aldéhyde métanitrobenzoïque, on obtient une leucobase fusible à 152°, cristallisant en aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole, assez solubles dans la benzine, et qui, par réduction, donne le tétraméthyltriamidotriphénylméthane isomère de celui ortho décrit plus haut, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles fusibles à 130°, et fourni par oxydation, un carbinol métamidé vert, de même nuance bleuâtre que le vert malachite.

Par oxydation, ce leucobase métanitré engendre le vert malachite métanitré.

L'aldéhyde paranitrobenzoïque, dans les mêmes conditions, donne une leucobase fusible à 176° qui, par oxydation, fournit un vert assez fortement jaunâtre.

Le zinc et l'acide chlorhydrique donnent la trétraméthylparaleucaniline qui, par oxydation, fournit un violet de pararosaniline tétraméthylée.

C'est le même dérivé paranitré qui se forme par la nitration ménagée de la leucobase ou du vert (brevets 16103 et 17002, p. 419).

Il est à remarquer que la diméthylmétatoluidine et la diméthylmétachloraniline, condensées avec l'aldéhyde paranitrobenzoïque, donnent des bases qui ne se transforment pas en matières colorantes par oxydation.

L'aldéhyde parachlorobenzoïque, obtenue en partant du toluène chloré d'abord à froid en présence du perchlorure de fer, puis à l'ébullition, se condense avec la diméthylaniline et donne une leucobase, le tétraméthylparadiamidodi-

phénylparachlorophénylméthane, cristallisé en aiguilles incolores groupées concentriquement et fondant à 142°, soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'éther de pétrole, insoluble dans l'eau et très soluble dans la benzine. Son chloroplatinate est jaune clair, cristallin et très soluble dans l'eau. Le carbinol correspondant, formé par oxydation, est très soluble dans l'éther et dans la benzine dont le précipite l'éther de pétrole; ses cristaux incolores, fusibles vers 146°, brunissent à l'air : son chlorozincate teint les fibres en vert bleu.

L'aldéhyde dichlorobenzoïque donne, dans ces conditions, le nouveau vert Victoria extra (succédané d'indigo).

L'aldéhyde benzoïque trichloré, dérivée du chlorobenzol trichloré fusible à 280°, et fondant elle-même à 110-111°, fournit, dans les mêmes conditions, une leucobase qui fond à 128-129° et qui, par oxydation, engendre un bleu verdâtre dont les sels sont cristallisés.

En chauffant 7 à 8 heures au bain-marie 10 p. d'aldéhyde salicylique avec 22 à 25 p. de diméthylaniline et 20 p. de chlorure de zinc, on obtient une leucobase fusible à 127°, tétraméthylparadiamidodiphénylorthoxyphénylethane, donnant avec les acides sulfurique et chlorhydrique des sels cristallisés par le côté amidé, soluble dans la soude et précipitant par un excès de lessive un sel de soude par le côté phénolique; l'acide acétique anhydre produit un dérivé acétylé fondant à 144°.

Par oxydation, cette leucobase donne un vert plus jaunâtre que le vert malachite, dont la base se précipite en flocons quand on fait bouillir avec de l'acétate de soude le chlorhydrate ou le sulfate. Cette base se dissout également dans les alcalis dilués.

Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde paroxybenzoïque donne une leucobase fusible à 163° en se colorant en rouge, dont le dérivé acétylé fond à 146°, et qui, par oxydation au chloranile donne une solution violet rouge passant par les acides au vert intense avec fort dichroïsme par réflexion, mais rouge par transparence; elle teint les fibres en vert : les alcalis en précipitent une base en flocons rouges, qui se dissout dans les alcalis en violet rouge. Le dérivé acétylé, oxydé dans les mêmes conditions, ne montre pas de dichroïsme.

La vanilline, condensée avec la diméthylaniline, fournit une leucobase fusible à 135° et par oxydation une couleur violette offrant ce même dichroïsme du dérivé de l'aldéhyde paroxybenzoïque; mais si on acétyle le leucodérivé pour l'oxyder ensuite, on a un vert.

VERT BRILLANT

Le vert brillant dérive de la diéthylaniline en place de diméthylaniline.

La leucobase se prépare facilement en réduisant la couleur par l'acide chlorhydrique et le zinc : par le refroidissement, le chlorozincate cristallise, peu soluble dans la chlorure de zinc; on fait recristalliser dans l'eau, on précipite par la soude, on agite avec l'éther qu'on évapore; on redissout dans l'alcool et on précipite par une solution d'acide picrique; le picrate est ensuite décomposé par le soude. La base peut s'obtenir à l'état cristallisé en la dissolvant dans l'alcool chaud, ajoutant de l'eau jusqu'à ce qu'il se forme un trouble, et laissant

refroidir ; on obtient de petites aiguilles fusibles à 62°, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle se dissout sans coloration dans les acides. Le chlorure de platine donne avec la solution du chlorhydrate un précipité incolore



qui perd son eau à 120° en se colorant en vert et se décomposant.

Par oxydation, il se forme le vert brillant qui est plus jaune que le vert malachite, et dont l'histoire est à peu près identique.

Le sulfate forme des cristaux dorés ressemblant à l'or massif; il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool et a pour formule $\text{C}^{27}\text{H}^{32}\text{Az}^2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

L'oxalate $\text{C}^{27}\text{H}^{32}\text{Az}^2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ cristallise en gros prismes assez solubles.

Le chlorozincate ($\text{C}^{27}\text{H}^{32}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl}$)². $\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ est très soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles rouge brun ou en prismes à reflets dorés.

Chaussée en tubes scellés à 180° avec de l'acide chlorhydrique concentré, la couleur se scinde en diéthylaniline et en benzoylediéthylaniline fusible à 78°.

DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DU VERT BRILLANT

L'aldéhyde orthonitrobenzoïque se condense facilement avec la diéthylaniline, mais en présence d'agents déshydratants moins énergiques que le chlorure de zinc, par exemple, l'acide oxalique déshydraté, le chlorure de calcium ou l'acide chlorhydrique.

On chauffe quelques heures au bain-marie 4 p. d'aldéhyde, 3 à 4 p. de diéthylaniline et 1 1/2 p. d'acide oxalique déshydraté; on précipite par la soude, on distille à la vapeur l'excès de diéthylaniline et on fait cristalliser dans la benzine mélangée d'alcool la leucobase fusible à 109°.

Par oxydation, il se forme un vert assez bleuâtre.

En réduisant la leucobase par la poudre de zinc, on obtient le dérivé amidé correspondant, cristallisés en aiguilles blanches qui fondent à 136°.

Ce leucodérivé se comporte à l'oxydation comme le dérivé correspondant du vert malachite.

Dans les mêmes conditions, en présence d'acide oxalique, l'aldéhyde paranitrobenzoïque donne une leucobase fusible à 113° et qui, par oxydation, donne un vert fortement jaunâtre.

Par réduction, cette leucobase donne la paralétréthylleucaniline fondant à 118°, dont le dérivé acétylé donne par oxydation un vert, et qui, oxydée directement, fournit le violet de tétréthylrosaniline.

L'aldéhyde parachlorobenzoïque donne une leucobase fusible à 110°, puis un vert bleu dont la base fond à 120°.

COULEURS HOMOLOGUES

Les diverses anilines substituées :

Dibutylaniline,

Diamylaniline,

Méthyléthylaniline,
Méthylamylaniline,
Méthyldiphénylamine,

se condensent avec le trichlorure de benzyle, mais à une température plus élevée que la diméthylaniline, en donnant des couleurs vertes tirant sur le jaune. Il en est de même des diméthylortho et métatoluidines; mais la diméthylparatoluidine et les diméthynaphtylamines- α et β ne donnent pas de vert.

La xylidine commerciale donne, avec l'aldéhyde benzoïque, un produit de condensation qui, éthylé et oxydé, fournit un vert.

Les aldéhydes salicylique et paroxybenzoïque donnent également des composés bien cristallisés.

L'aldéhyde cuminique se condense avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc; la leucobase fond à 118°, le vert est à peu près de même nuance que le vert malachite, mais moins brillant.

Le furfural donne avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc une leucobase fondant à 83° que le chloranile transforme en un vert jaunâtre peu stable à la lumière.

Le méthylal et la diméthylaniline engendrent le tétraméthyldiamidodiphénylméthane (p. 325).

VERTS BENZYLÉS

La méthylbenzylaniline, qui s'obtient par l'action du chlorure de benzyle sur la méthylaniline et qui bout vers 360°, se condense avec l'aldéhyde benzoïque et le chlorure de zinc; la leucobase oxydée par le chloranile donne un vert foncé. Son sulfodérivé a été un moment vendu comme vert acide.

La benzyléthylaniline donne, dans les mêmes conditions, un vert dont les sulfodérivés forment le vert acide actuel du commerce.

Enfin, on peut ranger à côté des verts de ce genre ceux qui dérivent par oxydation de la benzylidiphénylamine ou de la dibenzylaniline.

En chauffant la diphenylamine avec du chlorure de benzyle au réfrigérant ascendant, on obtient une huile épaisse que l'on oxyde au bain-marie par un mélange d'acides arsénique et chlorhydrique; la masse pulvérisée est lavée à l'eau, puis à la benzine froide; il reste le chlorhydrate d'une matière colorante insoluble, la viridine qui donne facilement des dérivés sulfoconjugués et les sels alcalins solubles dont l'acide est insoluble dans l'eau (vert alcalin).

La méthylidiphénylamine, la β -naphtylaniline, l'aniline et ses homologues donnent, par l'action successive du chlorure de benzyle et des oxydants, des verts analogues.

Meldola a reconnu depuis que la formation de cette couleur est due au chlorobenzol que renferme le chlorure de benzyle du commerce et que la leucobase produite est le diphenyldiamidotriphényleméthane.

Les benzyl et dibenzylanilines, benzyl et dibenzyltoluidines, tolyl et ditolylani-

lines donnent par oxydation (1) des couleurs vertes dérivées du dibenzylamidotriphényleméthane qui sont insolubles dans l'eau, mais sont solubles à l'état sulfoconjugué (brevet de Lalande, p. 374).

L'aldéhyde parachlorobenzoïque et la diphenylamine donnent la leucobase d'on bleu (Käswurn, *Berichte*, XIX, 742).

VERT DE THIOPHÈNE

En condensant l'aldéhyde thiophénique avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc et oxydant la leucobase, on obtient un vert jaunâtre, surtout à la lumière artificielle



Le leucodérivé cristallise en aiguilles fusibles à 92°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine; sa solution alcoolique devient verte à l'air; elle fixe 2 molécules d'acide chlorhydrique pour donner un sel, ou 2 molécules d'iodure de méthyle.

Le meilleur oxydant est le bioxyde de manganèse en liqueur sulfurique diluée. La base de la couleur est une huile brune; les sels sont verts, le sulfate est en lamelles, le picrate et le chlorozincate forment des lamelles cuivrées, l'oxalate a des reflets métalliques. Leur solution est vert bleuâtre et passe à l'orange par les acides.

VERT D'ACIDE CANTHARIQUE

L'acide cantharique $C_8H^{11}O.CO.CO^2H$ de Piccard, obtenu par l'acide iodhydrique et la cantharidine, fournit avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc un leucodérivé mal défini; oxydé par le peroxyde de manganèse, il donne un vert; mais, avec le chloranile ou l'acide arsénique, on a un violet à fluorescence violette

BREVETS SUR LES VERTS

Matières premières.

Brevet allemand, 21241 du 3 février 1882, du Dr WILHELM STAEDEL, à Darmstadt. — Nouveautés sur les dérivés mono et dialkylés de l'aniline et de la toluidine.

Revendications. — Préparation de la diéthylaniline, diéthylorthotoluidine et diéthylparatoluidine, en chauffant les bromhydrates des bases primaires correspondantes avec de l'alcool éthylique à 145-150° (v. p. 135).

(1) Brevet français de Poirrier, Bardy et Lauth de 1869.

Brevet allemand 11491, du 7 décembre 1879, du Dr EMIL JACOBSEN, à Berlin. — Procédé de préparation de l'acide, de l'éther et de l'aldéhyde benzoïques, et en outre de chlorures et d'anhydrides d'acides organiques, par le trichlorure ou le bichlorure de benzyle en présence de certains sels métalliques.

I. Si l'on chauffe du trichlorure de benzyle avec de l'acide acétique glacial et un peu de chlorure de zinc au bain-marie, il se dégage de l'acide chlorhydrique, il distille du chlorure d'acétyle, et l'on obtient de l'acide benzoïque mélangé au chlorure de zinc.

II. On peut remplacer la moitié du poids de l'acide acétique par son équivalence en acétate de zinc anhydre.

III. En remplaçant la totalité de l'acide acétique par de l'acétate de zinc, on obtient l'anhydride acétobenzoïque et l'anhydride acétique.

IV. Avec l'acide acétique aqueux, on a de l'acide acétique et non du chlorure d'acétyle.

V. En chauffant dans les mêmes conditions le trichlorure de benzyle avec l'acide benzoïque, on a du chlorure de benzoyle.

VI. Le chlorobenzol avec l'acide acétique donne du chlorure d'acétyle et de l'aldéhyde benzoïque.

VII. En remplaçant l'acide acétique par son éther, on obtient avec le trichlorure de benzyle de l'éther benzoïque, du chlorure d'éthyle et du chlorure d'acétyle : de même le chlorobenzol et l'éther acétique donnent de l'aldéhyde benzoïque, du chlorure d'acétyle et du chlorure d'éthyle. Il se fait accessoirement du chlorure de benzoyle.

VIII. Les alcools de la série grasse en présence du chlorure de zinc transforment le trichlorure de benzyle en éther benzoïque, chlorure alcoolique et acide chlorhydrique : il se forme aussi un peu de chlorure de benzoyle. Le chlorobenzol, dans les mêmes cas, donne de l'aldéhyde benzoïque.

IX. On peut remplacer le chlorure de zinc par d'autres sels, par exemple le trichlorure d'antimoine, ou le chlorure de cuivre qui est moins bon. Mais les sels de zinc sont particulièrement convenables. On peut aussi se servir des bromures au lieu de chlorures.

Revendications. — I^o La préparation simultanée de l'acide benzoïque, des chlorures ou anhydrides acides, par le trichlorure de benzyle et les acides correspondants, à l'aide du chlorure de zinc ou autres sels métalliques appropriés (IX), comme des sels correspondants à ces acides, ainsi qu'il est décrit en I, II et III ;

2^o L'obtention des acides absolus, comme il est indiqué en IV ;

3^o La préparation de l'acide et de l'aldéhyde benzoïque par le trichlorure de benzyle, ou bien le chlorobenzol et l'eau, par l'intermédiaire d'une petite quantité d'un acide organique et d'un des sels indiqués scindant de l'acide chlorhydrique ;

4^o La préparation simultanée d'aldéhyde benzoïque et de chlorures ou anhydrides acides par les acides correspondants, en présence des sels métalliques cités, comme il est décrit en VI ;

5^o La préparation de chlorure de benzoyle, d'éthers benzoïques et de chlorures acides par l'action du trichlorure de benzyle sur les éthers des acides correspondants en présence des sels métalliques cités (voyez VII) ;

6^o La préparation d'aldéhyde benzoïque et de chlorures acides par l'action du dichlorure de benzyle sur les éthers des acides correspondants en présence de sels scindant l'acide chlorhydrique, comme il est décrit en VII ;

7^o La préparation de chlorure de benzoyle et d'éther benzoïque par l'action du trichlorure de benzyle sur les alcools de la série grasse en présence des sels métalliques cités, comme il est dit en VIII ;

8^o La préparation de l'aldéhyde benzoïque par l'action du chlorobenzol sur les alcools de la série grasse dans les mêmes conditions ;

9^o L'emploi du chlorure de benzoyle en place du trichlorure de benzyle dans les réactions où il est indiqué, le premier se formant comme produit secondaire dans les réactions du second.

Brevet allemand 13127, du 25 mai 1880, addition au brevet 11494, du Dr EMIL JACOBSEN, à Berlin. — Procédé de préparation de l'acide benzoïque, éther benzoïque et aldéhyde benzoïque avec des chlorures ou anhydrides d'acides organiques, par le trichlorure ou bichlorure de benzyle au moyen de certains métaux, oxydes ou sels métalliques.

Le brevet principal indique spécialement comme sels, le chlorure ou l'acétate de zinc. Le zinc, son oxyde ou son sulfure ont la même action : en se dissolvant dans l'acide, ils donnent un sel de zinc qui se transforme en chlorure sous l'influence du trichlorure de benzyle.

Revendications. — 1^e Le remplacement des sels métalliques indiqués dans le brevet 11494, dans les réactions indiquées, par d'autres sels à volonté de ce métal, le métal même, ses oxydes ou hydrates, sulfures, etc. ;

2^e L'extension des réactions indiquées dans le brevet 11494 pour les alcools de la série grasse avec le bichlorure et trichlorure de benzyle, aux alcools de la série aromatique.

Brevet allemand 6085, du 30 octobre 1878, de FR. JENSEN, à Hambourg. — Procédé de préparation de l'acide et de l'anhydride benzoïque.

En chauffant le chlorobenzol ou le trichlorure de benzyle avec de l'eau, on obtient l'aldéhyde et l'acide benzoïque. On arrive au même résultat en les agitant avec l'acide sulfurique contenant la quantité d'eau nécessaire pour la réaction. Par exemple, on mélange 1 p. de trichlorure de benzyle avec 3 p. d'acide sulfurique, formé de 95,4 p. 100 monohydrate SO_3H_2 et 4,6 p. 100 d'eau. La réaction se fait d'elle-même avec fort dégagement d'acide chlorhydrique : si le mélange se refroidit, on le maintient vers 30°. L'anhydride benzoïque se sépare en petites aiguilles analogues à du chlorure de plomb ; on l'essore et on le fait cristalliser dans la benzine.

En mettant plus d'eau, on a l'acide benzoïque.

On peut remplacer l'acide sulfurique par l'acide phosphorique.

Revendications. — La préparation d'acide ou d'anhydride benzoïque par l'action de l'acide sulfurique ou phosphorique concentré sur le trichlorure de benzyle.

Brevet allemand 29969, du 9 avril 1884, de la fabrique chimique de HOFMANN ET SCHOETENSACK, à Ludwigshafen. — Procédé de préparation d'anhydrides d'acides organiques.

Pour préparer l'anhydride acétique, on met dans une chaudière à double fond et à agitateur 250^{kg} d'acétate de soude fondu et pulvérisé et on chauffe à 140°, puis on y fait passer un courant de gaz chloroxy-carbonique COCl^2 . L'huile distillée est rectifiée et donne 100^{kg} d'anhydride acétique assez pur.

Pour l'anhydride propionique, on chauffe à 170° le propionate de soude ; pour l'anhydride butyrique, à 200° le butyrate ; pour l'anhydride benzoïque, à 360° le benzoate. Il se forme en même temps les chlorures acides.

Revendications. — La préparation des anhydrides des acides acétique, propionique, butyrique, benzoïque, ou de leur mélange avec les chlorures acides, par l'action du phosgène sur les sels déshydratés de ces acides, chauffés à une température dépassant de peu le point d'ébullition de ces anhydrides.

Brevet allemand 36827, du 22 janvier 1886, de RODOLF PIPER ET M. M. ROTTEN, à Berlin. — Préparation d'alcool méthylique exempt d'acétone avec l'esprit de bois brut.

Revendications. — La préparation d'alcool méthylique exempt d'acétone, en traitant l'alcool méthylique déjà purifié ou brut (au besoin préalablement chauffé) par le chlore sec, qui transforme l'acétone bouillant à 58° en dérivés substitués bouillant à 119-120°, et séparation de ces derniers de l'alcool méthylique.

Brevet allemand 20909, du 22 mars 1882, du Dr HERMANN SCHMIDT, à Francfort. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'aldéhyde benzoïque.

Revendications. — La préparation de l'aldéhyde benzoïque par l'action du bioxyde de manganèse divisé dans l'eau, sur un mélange de 2 molécules de chlorure de benzyle et 1 molécule de chlorobenzol, ou 2 molécules de bromure de benzyle et 1 molécule de bromobenzol (voyez p. B 54).

Nota. — Cette action se produit à l'ébullition au réfrigérant ascendant. On peut aussi employer les oxydes de fer ou de plomb.

Brevet allemand 23588, du 26 octobre 1882, de FARNHAM MAXWELL LYTE, à Folkestone. — Perfectionnements dans la fabrication du bioxyde de plomb.

Revendications. — Dans la préparation du bioxyde de plomb par le chlorure de plomb et le chlorure de chaux, une addition de sel marin au chlorure de plomb pour éléver la solubilité de celui-ci dans l'eau.

Brevet allemand 31669, du 12 juin 1884, de FRIED. CURTIUS BRICKHOFF, à Dinsburg, et Dr C. FAHLBERG, à Philadelphie. — Procédé de préparation du peroxyde de plomb exempt de chaux.

Revendications. — Procédé de préparation du peroxyde de plomb exempt de chaux consistant en ce que l'on décompose le sulfate de plomb par un carbonate alcalin à chaud, et qu'on fait bouillir le carbonate de plomb formé avec un hypochlorite alcalin et du carbonate de soude.

Brevet allemand 15743, du 20 février 1881, de ADOLF BAEYER, à Munich. — Procédé de préparation de l'aldéhyde paranitrobenzoïque.

Ce procédé est basé sur l'oxydation de l'acide paranitrocinnamique (ou de ses éthers) dissous dans 10 à 20 p. d'acide sulfurique, par 1/2 p. de salpêtre finement pulvérisé et ajouté par petites portions : la réaction se complète d'elle-même ou en chauffant, modérément avec dégagement de gaz ; quand elle est terminée, on verse dans l'eau et on purifie l'aldéhyde par le bisulfite.

Revendications. — Préparation de l'aldéhyde paranitrobenzoïque en traitant l'acide paranitrocinnamique ou ses éthers, par un mélange de salpêtre ou d'acide nitrique, et d'acide sulfurique concentré.

Brevet 15881, du 20 février 1881, du Dr HERMANN SCHMIDT, à Francfort. — Procédé de préparation de l'aldéhyde nitrobenzoïque par le chlorure de nitrobenzyle à l'aide d'oxydes métalliques.

La préparation de l'aldéhyde nitrobenzoïque par le chlorure de nitrobenzyle et le nitrate de plomb n'est pas praticable : l'invention repose sur l'emploi d'oxydes métalliques.

On chauffe par exemple 1 p. de chlorure de paranitrobenzyle avec 1 à 2 p. d'oxyde de cuivre, à 200-250°, jusqu'à ce que le chlorure ait disparu : on reprend par l'eau bouillante qui dissout l'aldéhyde ; celle-ci cristallise par refroidissement ; on peut la purifier par le bisulfite.

Il est du reste possible d'extraire l'aldéhyde formée par les dissolvants, benzine, alcool, etc.

On peut aussi chauffer le chlorure de paranitrobenzyle avec 1 à 2 p. de bioxyde de plomb, jusqu'à disparition du chlorure : on opère comme plus haut.

On peut remplacer le chlorure par le bromure, le sulfure, le sulphydrate, ou les oxydes de cuivre ou de plomb par d'autres oxydes métalliques ou sels oxydants, par exemple les oxydes d'antimoine, de baryum, de calcium, de chrome, de fer, de manganèse, de mercure, de strontium, de bismuth, de zinc et d'étain.

Revendications. — La préparation d'aldéhyde nitrobenzoïque par les chlorures, bromures, sulfures et sulphydrates de nitrobenzyle en les chauffant avec les oxydes des métaux dénommés.

Brevet allemand 24152, du 5 janvier 1883, de la FABRIQUE DE COULEURS, DE HÖCHST. — Procédé de préparation du chlorure de paranitrobenzylidène.

On chauffe à 130° au bain d'huile du paranitrotoluène pur bien cristallisé, et on y fait passer un courant de chlore sec, en élevant la température jusqu'à 160°, jusqu'à ce que l'on ait obtenu l'augmentation de poids correspondant à la théorie. On lave à l'eau, au carbonate de soude, encore à l'eau, enfin on fait recristalliser dans l'alcool.

Ce brevet dépend des n° 15120 et 19304, que nous étudierons à propos de la rosaniline.

Brevet allemand en instance F, n° 2636, du 30 novembre 1880, à AUGUSTE TAILLAT, à Pont-de-Beauvoisin (France). — Procédé de préparation de l'aldéhyde formique.

On fait arriver l'alcool méthylque pulvérisé ou en vapeur, mélangé d'air (obtenu par aspiration à l'autre bout de l'appareil), sur des matières poreuses, briques, coke, charbon de bois, etc., chauffées au rouge, et on condense les produits de la réaction, ou bien on les dirige directement dans les produits avec lesquels l'aldéhyde formique doit donner des composés condensés.

ESSAI DES MATIÈRES PREMIÈRES.

La diméthylaniline doit être aussi pure que possible d'aniline et de monométhylaniline.

L'aldéhyde benzoïque s'essaye à la densité (1,051-1,053) et au point d'ébullition, dans un courant d'acide carbonique : 90 p. 100 au moins doivent passer à 180°; en outre, on en agite 10°c avec 100°c de bisulfite de soude à 15° B., on dilue d'eau et on agite avec de l'éther qu'on laisse ensuite évaporer : il ne doit pas rester de gouttes huileuses de chlorure de benzyle ou de chlorobenzol et le produit ne doit pas renfermer de chlore.

Le bioxyde de plomb se titre en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique et absorbant le chlore dans l'iode de potassium : on titre par l'hyposulfite de soude en calculant pour 1 molécule I² d'iode, une de bioxyde de plomb, soit pour 1°c d'hyposulfite normal, 0°r, 1195 de PbO².

Le chlorure de zinc doit être neutre. Il doit se dissoudre dans 10 p. d'eau en donnant un liquide limpide, et d'autre part il ne doit pas donner de tache blanche sur un papier recouvert d'outremer, ce qui indiquerait la présence d'acide libre.

BREVETS RELATIFS AUX VERTS

Brevet allemand 4322, du 26 février 1878, et addition 4988 du 6 juin 1878, de la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE, à Berlin. — Préparation de couleurs par l'action du trichlorure de benzyle sur les amines tertiaires aromatiques et les phénols.

Notre invention se compose actuellement :

1° De la préparation de couleurs vertes par l'action du trichlorure de benzyle sur les amines aromatiques tertiaires, en présence de chlorures métalliques, surtout ceux de zinc, de cadmium, les perchlorures d'étain, de mercure et de fer;

2° De la préparation de couleurs jaunes et rouges par l'action du trichlorure de benzyle sur les phénols, ces couleurs étant susceptibles d'emploi en teinture et en impression.

Toutes les monamines tertiaires du type de la diméthylaniline ou de la méthylidophénylamine donnent par le trichlorure de benzyle et les chlorures métalliques des couleurs vertes analogues au vert de méthyle, mais qui en diffèrent par leur résistance aux hautes températures.

On chauffe par exemple à 110° pendant trois heures, en agitant, 3 p. de diméthylaniline, 2 p. de trichlorure de benzyle et 1 p. 1/2 de chlorure de zinc ; on distille à

la vapeur d'eau l'excès de diméthylaniline, et on épouse le résidu par l'eau bouillante, pour précipiter ensuite la couleur par le sel marin.

La méthylidiphénylamine donne, dans les mêmes conditions, un vert.

Dans la fabrication en grand, on peut atténuer les effets de la chaleur dégagée en employant une matière inerte, sable, sel, hydrocarbure, etc.

Tous les corps phénoliques, chauffés avec le trichlorure de benzyle, donnent des couleurs jaunes ; celles qui dérivent du phénol et du naphtol ressemblent à l'aurine. La résorcine donne un composé analogue à la fluorescéine : par exemple, on chauffe à 100-120° pendant plusieurs heures 6 p. de résorcine et 5 p. de trichlorure de benzyle, et on purifie le produit par lavage à l'eau bouillante. Il est à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et les alcalis dilués, et cette dernière solution a une légère fluorescence jaune et teint la laine et la soie en jaune : bromé en liqueur acétique, il donne un produit ressemblant beaucoup à l'éosine.

L'addition porte :

Nous voulons étendre nos revendications non seulement au trichlorure de benzyle, mais à ses dérivés chlorés, qu'on traite comme il est dit dans le brevet (1).

Revendications. — L'action du trichlorure de benzyle et de ses dérivés chlorés sur les monamines tertiaires aromatiques ou les phénols.

Brevet 6714, du 27 octobre 1878, SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE, à Berlin. — Procédé de préparation des acides sulfoconjugués des couleurs vertes, qui sont formées par l'action du trichlorure de benzyle ou de chlorobenzyle sur les amines tertiaires aromatiques en présence de chlorures métalliques.

Les couleurs vertes qui sont formées par l'action du trichlorure de benzyle, et dont nous mettons dans le commerce les dérivés de la diméthylaniline ou de la méthylidiphénylamine sous le nom de vert malachite, sont essentiellement le sel de zinc et d'une base incolore dont les sels neutres donnent une solution verte, tandis que les sels acides sont jaunes. La base et ses sels donnent avec l'acide sulfurique des combinaisons sulfoconjuguées analogues au bleu d'aniline soluble, et qui sont employées comme lui en teinture et en impression.

On prend, par exemple, 10 p. de base séchée à 100°, ou quantité équivalente d'un de ses sels, par exemple le chlorure, et on les introduit en remuant dans 90 p. d'acide sulfurique concentré ou quantité équivalente d'acide fumant : quand tout est dissous, on chauffe jusqu'à ce qu'une tâche ne précipite plus par les alcalis ; on laisse refroidir, on dilue, on sature par la chaux, on filtre et on concentre par évaporation.

Ce sel de chaux est incolore et se colore en vert intense par les acides : il est très soluble dans l'eau bouillante.

Revendications. — Préparation des acides sulfoconjugués des couleurs vertes, qui se forment par l'action du trichlorure de benzyle ou de ses dérivés chlorés sur les amines aromatiques tertiaires en présence des chlorures métalliques.

Brevet 18959, du 21 juillet 1881, SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE, à Berlin. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de couleurs vertes par les phénylamines tertiaires.

Le brevet principal 4322 donne comme type des amines tertiaires donnant du vert, la diméthylaniline et la méthylidiphénylamine.

Nous voulons préciser nos revendications en les étendant aux amines suivantes : méthylamylaniline, éthylamylaniline, diamylaniline, méthylbutylaniline, éthylbutylaniline, butylamylaniline, dibutylaniline, méthyléthylaniline, diéthylaniline.

On opère exactement comme dans le brevet principal, mais en chauffant à 80-100°.

Les verts ainsi obtenus peuvent être transformés en sulfoconjugués en les trai-

(1) Un brevet analogue a été pris en Angleterre (n° 1976, du 16 mars 1878) par Edw. Tust, pour la préparation de couleurs par l'action du chlorobenzol sur les amines aromatiques et phénols en présence de chlorure de cuivre ; le chlorobenzol n'a d'effet que par le trichlorure de benzyle qu'il renferme.

tant par l'acide sulfurique concentré ou fumant, ou par la monochlorhydrine sulfure.

Revendications. — 1^e La préparation de couleurs vertes par les phénylamines tertiaires décrites plus haut, par l'action du trichlorure de benzyle et du chlorure de zinc.

2^e Préparation des acides sulfoconjugués des couleurs citées plus haut, par les procédés décrits.

Brevet 23775, du 27 juillet 1882, SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE, à Berlin. — Procédé pour préparer par synthèse des combinaisons organiques à l'aide de déshydratants, avec emploi des bisulfates alcalins.

Depuis ces derniers temps, on prépare un grand nombre de produits chimiques importants en industrie, par ce qu'on appelle la condensation, c'est-à-dire par synthèse en enlevant de l'eau aux combinaisons chimiques.

Il y a très peu de cas connus où une telle condensation s'achève toute seule en chauffant ensemble les matières à condenser. Dans la plupart des cas, il faut un intermédiaire spécial de condensation, et dans la pratique nous en employons deux : le chlorure de zinc et l'acide sulfurique concentré ; on peut les remplacer par les bisulfates, qui non seulement agissent plus nettement que les corps mentionnés, mais agissent dans des cas où l'acide sulfurique ne réussirait pas.

Nous n'employons que les bisulfates de potasse, de soude ou d'ammoniaque. Ils réussissent notamment dans les cas suivants :

1^e Condensations entre les aldéhydes et les bases :

D'une part, aldéhydes benzoïque, nitrobenzoïque, oxybenzoïque, sulfobenzoïque, (acide sulfoconjugué de l'aldéhyde benzoïque) ; d'autre part, diméthylaniline, diéthylaniline, diamylaniline, méthylidiphénylamine, méthylaniline, éthylaniline, diphénylamine.

Exemple. — On chauffe quelques heures, à 120-150°, 22^{1/2} aldéhyde benzoïque, 50^{1/2} diméthylaniline et 56^{1/2} bisulfate de potasse jusqu'à ce que le liquide fondu soit épais : le produit ne renferme que le leucobase du vert malachite ; on peut, après avoir dissous, précipiter la base par un alcali ou oxyder le tout directement.

Avec l'aldéhyde nitrobenzoïque, on obtient du coup la base leuconitrée, en rendement quantitatif, qu'on peut extraire, ou bien oxyder directement ou après réduction en dérivé amidé.

2^e Condensation entre aldéhydes et phénols :

Comme aldéhydes, on peut employer : aldéhyde acétique, chloral, acroléine ; aldéhydes valérique, benzoïque, nitrobenzoïque, oxybenzoïque, sulfobenzoïque.

Comme phénols, le phénol, le crésylol, l' α et β -naphtol, la résorcine, l'orcine, la pyrocatechine, l'acide pyrogallique, et les éthers acides méthylique, éthylique, butylique et amylique des phénols polyatomiques cités, par exemple monométhyl ou monoamylidioxybenzines.

Ces produits de condensation sont généralement insolubles dans l'eau, mais très solubles dans les alcalis, souvent avec couleur vive, et donnent avec les dérivés diazoïques de nouvelles couleurs.

Exemple. — 21^{1/2} d'aldéhyde benzoïque, 58^{1/2} de naphtol et 54^{1/2} de bisulfate de potasse sont chauffés quelques heures à 150° : on chasse par la vapeur d'eau l'excès d'aldéhyde benzoïque, on dissout dans un alcali, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. La couleur peut être redissoute dans un alcali et combinée par exemple à l'acide sulfanilique diazoté.

3^e Condensation des alcools et des phénols en éthers :

Comme phénols : phénol, nitrophénol, crésylol, résorcine, orcine, pyrocatechine, pyrogallol, acides salicylique, gallique.

Comme alcools : méthylique, éthylique, isobutylique, amylique, benzylique.

Exemple. — On chauffe quelques heures en autoclave, à 150-160°, 9^{1/2} phénol, 3^{1/2} alcool méthylique et 14^{1/2} bisulfate de potasse. Le phénol est alors transformé en anisol qui se purifie par lavage avec les alcalis et rectification.

Avec les phénols polyatomiques, on peut naturellement obtenir des éthers neutres ou acides, suivant qu'on emploie une ou plusieurs molécules d'alcool pour une de phénol. Notamment, par l'emploi d'alcool butylique ou amylique, il se forme, outre les éthers correspondants, des phénols butylés ou amylés dans le noyau.

Revendications. — L'emploi des bisulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque:

1^e Pour la condensation d'aldéhydes avec les monamines secondaires et tertiaires, notamment l'aldéhyde benzoïque, nitrobenzoïque, oxybenzoïque et sulfobenzoïque, d'une part; avec la méthylaniline, éthylaniline, diméthylaniline, diéthylaniline, diamylaniline, diphenylamine, méthylidiphénylamine, d'autre part;

2^e Pour la condensation d'aldéhydes avec les phénols, par l'emploi de l'aldéhyde acétique, du chloral, de l'acroléine, du valéral, de l'aldéhyde benzoïque, de ses dérivés nitrés, oxygénés, sulfoconjugués, d'une part, et, d'autre part, du phénol, de l' α et β -naphthol, du crésyloïl, de la résorcine, de l'orcine, de la pyrocatechine, du pyrogallol et des éthers méthyliques, éthyliques, butyliques et amyliques des phénols polyatomiques;

3^e Pour la condensation des alcools avec les phénols et notamment des alcools éthylique, méthylique, butylique, amylique et benzyllique avec le phénol, le nitro-phénol, le crésyloïl, la résorcine, l'orcine, la pyrocatechine, les acides pyrogallique, salicylique et gallique.

Brevet allemand 8251, du 24 juin 1879, FABRIQUE DE COULEURS, DE HÖCHST. — Procédé de préparation de couleurs par l'action des quinones chlorées sur les monamines secondaires et tertiaires aromatiques.

Notre procédé a pour but la fabrication de nouvelles couleurs par les monamines secondaires et tertiaires aromatiques, par l'action de quinones fortement chlorées, par exemple la tri et tétrachloroquinone et ses homologues sur ces bases.

On se sert principalement du chloranile brut, obtenu d'après les indications de Graebe (voy. p. 208).

1^e *Couleurs violettes.* — Pour leur préparation, nous employons surtout les bases mono et diméthylées de la série benzénique, par exemple :

Dans 2 p. de diméthylaniline, on introduit peu à peu en remuant 1 p. de chloranile et on chauffe assez longtemps à 60-70°; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la masse fondue à reflets culvrés est mise à bouillir avec de l'eau pour chasser l'excès de diméthylaniline, puis épousée par l'alcool; on précipite la couleur par l'eau. On rend le produit soluble en le sulfoconjuguant.

2^e *Couleurs bleues.* — On les obtient par l'action du chloranile sur les bases tertiaires du type de la méthylidiphénylamine : on chauffe par exemple 2 p. de cette base au bain-marie avec 1 p. de chloranile jusqu'à ce que la masse soit épaisse, puis assez longtemps à 120-130° jusqu'à ce que, après refroidissement, une tête se laisse réduire en poudre. Le produit est épousé par l'acide chlorhydrique concentré, puis dissous dans 10 p. d'alcool et précipité par 10 p. d'eau; après dessiccation, on a une poudre violette qui se dissout dans l'alcool en bleu pur et teint la laine et la soie en bleu un peu verdâtre, plus pur que la triphénylrosaniline; on peut, par sulfoconjugaison, en obtenir des bleus alcalins, pour soie ou pour coton. On obtient des bleus analogues par l'éthyldiphénylamine, et par les dicrésylamines et phénylcrésylamines correspondantes, et nous sommes en état de préparer, par l'emploi de ces différentes bases, une série entière de nouvelles (1) couleurs bleues qui sont d'une grande importance pour la teinture.

3^e *Préparation de couleurs vertes.* — Les couleurs vertes se forment par l'action du chloranile sur la benzylidiphénylamine et ses homologues, benzylcrésylamine, etc.; par exemple, 3 p. de benzylidiphénylamine sont chauffées au bain-marie à 60°, en agitant, et on y introduit peu à peu 1 p. de chloranile, puis on chauffe à 60-80° jusqu'à ce qu'une tête refroidie se laisse casser. On dissout dans 50 p. d'al-

(1) Voyez p. 416.

cool, on filtre, puis on précipite par 2 p. 1/2 d'eau et 1 p. d'acide chlorhydrique de densité 1,20. On a ainsi une poudre soluble dans l'alcool en vert foncé, mais qui, à cet état, donne de mauvais résultats en teinture ; mais elle se laisse facilement sulfoconjuguier, et suivant le degré de l'attaque donne des verts alcalins ou solubles à l'eau.

Revendications. — 1^e La préparation de couleurs par l'action des quinones chlorées sur les monamines secondaires et tertiaires de la série aromatique ;

2^e La fabrication de sulfoconjugués de ces couleurs.

Brevet allemand 11412, du 11 novembre 1879, FABRIQUE DE COULEURS, DE Höchst. — Procédé d'oxydation des leucobases et de leurs sulfoconjugués à l'aide des quinones chlorées.

Le procédé a pour but la fabrication de couleurs par oxydation :

1^e Des leucobases de la série de la rosaniline ;

2^e Des leucobases formées par l'union des aldéhydes ou des chlorures acides sur les monamines primaires, secondaires et tertiaires des corps aromatiques ;

3^e Des sulfoconjugués de ces leucobases,

A l'aide des quinones chlorées, par exemple du chloranile.

Comme leucobases, nous entendons non seulement les bases incolores de la série de la rosaniline plus riches de deux atomes d'hydrogène, mais encore les bases formées par condensation des aldéhydes ou chlorures acides avec les monamines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires. Tous les corps obtenus par ce moyen se laissent transformer en couleurs par les oxydants indiqués, ce que montreront quelques exemples.

Préparation de couleurs vertes. — On les obtient principalement par l'oxydation des dérivés méthylés, éthylés, phénylés et benzylés du diamidotriphénylméthane et de ses homologues.

Le diamidotriphénylméthane donne un bleu rougeâtre qui n'a rien de particulier, mais ses dérivés substitués donnent des couleurs très belles, la plupart directement solubles dans l'eau. On les prépare de trois manières :

1^e Par oxydation du diamidotriphénylméthane et de ses homologues ;

2^e Par oxydation des bases formées en méthylant, éthylant, phénylant ou benzylant le diamidotriphénylméthane ou ses homologues ;

3^e Par oxydation des dérivés méthylés, éthylés, phénylés et benzylés du triphényleméthane, obtenus directement par les amines secondaires et tertiaires aromatiques unies à l'aldéhyde benzoïque, toluïque, salicylique, etc.

Par exemple, on chauffe 2 p. de diméthylaniline, 1 p. d'aldéhyde benzoïque et 1 p. de chlorure de zinc solide, jusqu'à ce que la masse ne sente plus l'aldéhyde benzoïque (on peut remplacer celle-ci par du chlorobenzol ou du chlorure de benzoïle) ; on épouse par l'eau pour enlever le chlorure de zinc et on chauffe la base à 50-60° assez longtemps avec son poids ou moitié de chloranile. La couleur formée est précipitée par la soude, redissoute dans l'acide chlorhydrique étendu, et précipitée par le chlorure de zinc et le sel marin ; elle teint comme le vert malachite et est vraisemblablement identique avec lui.

Si on emploie la monométhylaniline en place de la diméthylaniline, on obtient un vert plus bleu. On emploie de même la diéthylaniline, la diméthyltoluidine et les homologues plus élevés ; de même les aldéhydes toluïque et salicylique donnent des couleurs plus jaunes. Les dérivés phénylés et benzylés du diamidotriphénylméthane ne donnent que des couleurs solubles à l'alcool, que l'on peut transformer par les méthodes connues en sulfoconjugués solubles à l'eau ; mais on peut aussi sulfoconjurer les leucobases et ensuite les oxyder au chloranile.

Couleurs rouges. — Les leucobases de la rosaniline se laissent transformer en couleurs de la même manière par le chloranile, et on peut ainsi utiliser la leucaniline qui se forme en quantité notable dans le procédé de la rosaniline.

Une partie de leucaniline est mélangée intimement avec moitié de son poids de chloranile, chauffée légèrement et assez longtemps, puis traitée par la soude bouillante. La rosaniline est dissoute dans l'acide chlorhydrique, précipitée par le sel et

soumise à la cristallisation. La sulfoleucaniline peut être oxydée de la même manière avec la plus grande facilité et donne la sulfofuchsine, ce qui constitue un nouveau procédé de préparation de ce corps. On peut faire varier dans certaines limites les proportions comme les températures, et modifier d'une manière appropriée les modes de purification.

Revendications. — Oxydation des leucobases et de leurs dérivés sulfoconjugués par les quinones chlorées.

Brevet allemand 27789, du 18 décembre 1883, BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK.
— Procédé de fabrication des couleurs de la série rosanilique par la condensation des dérivés amidés alkylés tertiaires de la benzophénone avec les amines secondaires et tertiaires aromatiques.

Notre invention a pour but la synthèse de couleurs bleues, violettes et vertes de la série de la rosaniline : le procédé employé est en principe une extension de la synthèse connue de l'aurine et de la benzaurine par le phénol et les dérivés oxygénés de la benzophénone, sous l'action du trichlorure de phosphore.

Nous remplaçons les dérivés oxygénés de la benzophénone par :

1^o La tétraméthyldiamidobenzophénone ;

2^o La tétraéthyldiamidobenzophénone ;

3^o La diméthylamidobenzophénone ;

4^o Et le dérivé diéthylé de la paramidobenzophénone.

Et à la place du phénol, nous employons une série de bases aromatiques secondaires et tertiaires :

1^o Diphenylamine, phényl- α -naphtylamine, α -dinaphthylamine.

2^o Les dérivés alkylés tertiaires de l'aniline, de l'orthotoluidine, de l' α -naphtylamine, de l'orthoanisidine, de la métaphénylénediamine et des amines secondaires citées plus haut ;

3^o La quinoléine.

Le carbonyle de l'amidobenzophénone agit directement sur le noyau aromatique, mais seulement avec l'acide de protochlorure de phosphore, ou de l'oxychlorure, ou du perchlorure ou des dérivés bromés ou iodés, de l'oxybromure, du sulfochlorure de phosphore, ou enfin de l'oxychlorure de carbone, du chlorure d'aluminium, ou bien encore avec les bases secondaires citées, en chauffant le mélange avec de l'acide sulfurique concentré.

Dans cette réaction, il paraît se former un composé intermédiaire chloré, que l'on peut isoler en traitant la tétraméthyldiamidobenzophénone, par exemple, par environ la moitié de son poids de trichlorure de phosphore ; le mélange froid s'échauffe en se colorant en bleu ; on peut activer la fin de la réaction en chauffant au bain-marie. Si l'on opère sur de fortes quantités, il faut refroidir ou diluer avec des agents neutres, hydrocarbures, sinon le produit formé se détruit par l'élévation de la température. Enfin, on obtient une masse bleu intense à reflets mordorés ou cuivrés, qui est surtout formée d'une couleur bleue basique très instable, soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, précipitée par la ligroïne de cette dernière solution ; on ne peut la sécher sans décomposition. Ses solutions bleues se décolorent lentement à froid, rapidement à chaud ; en solution aqueuse, il se forme la base acétonique. Elle se combine aux chlorures métalliques en solution dans l'eau ; ces combinaisons sont précipitées à l'état cristallin par le sel ; elles se décomposent à la longue. La couleur bleue se fixe à froid sur la soie, mais elle se décompose peu à peu.

Ce composé, purifié par dissolution dans le chloroforme et précipitation par la ligroïne, se dissout sans altération dans la diméthylaniline pure ; si celle-ci renferme de la mono, on a aussitôt une coloration jaune intense, disparaissant par la chaleur ou les acides. Le violet ne se forme pas ou à l'état de trace si l'on chauffe la première solution ; mais en présence de chlorure de phosphore ou d'agents de condensation, il se développe aussitôt.

En pratique, il est inutile de préparer ce produit : on obtient directement les condensations en mélangeant les phénones substitués avec les amines et les chlorures ;

la réaction se fait souvent toute seule, souvent aussi faut-il chauffer à 100°. En général, un excès d'amine est préférable pour maintenir la masse neutre et liquide.

Couleur violette. — C'est le violet de méthyle cristallisé.

On mélange dans une chaudière émaillée :

10^{1/2} tétraméthylidiamidobenzophénone sèche ou pulvérisée;

20^{1/2} diméthylaniline.

On fait dissoudre à chaud, on laisse refroidir et en agitant on ajoute :

6^{1/2} trichlorure de phosphore.

La réaction commence aussitôt, le mélange s'échauffe et devient bleu et liquide, puis se prend en une masse cristalline à reflets mordorés : il est nécessaire à ce moment de refroidir. On laisse reposer quelques heures, on dissout dans l'eau chaude, on sature par la soude en léger excès et on distille à la vapeur d'eau pour chasser l'excès de diméthylaniline. La base colorante est filtrée, dissoute dans la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique, filtrée et précipitée par le sel : on fait cristalliser dans l'eau. Ce produit a la nuance du violet benzylé 5 B.

On peut aussi employer les proportions suivantes :

Diméthylaniline	25 ^{1/2}
Oxychlorure de phosphore	10
Tétraméthylidiamidobenzophénone.	10

Ou bien :

Tétraméthylidiamidobenzophénone.	10 ^{1/2}
Diméthylaniline	25
Oxychlorure de carbone.	4

Ce dernier dissous dans 2 à 3 p. de toluène.

Ou bien pour avoir des violettes homologues :

Tétréthyldiamidobenzophénone	2 ^{1/2}
Diéthylaniline	3

Ajouter 1^{1/2} de chlorure phosphoreux mélangé de 2^{1/2} de diéthylaniline.

Ce produit a la nuance bleuâtre du violet 6 B, mais il est plus vif.

Tétréthyldiamidobenzophénone	2 ^{1/2}
Diamylaniline	4
Oxychlorure de phosphore.	1,5

L'oxalate de ce dernier violet étant peu soluble, on lave la masse à l'eau froide et on dissout dans l'eau bouillante avec de l'acide oxalique ; la couleur cristallise par le refroidissement en cristaux verts brillants ; elle teint comme le violet 6 B, mais elle est moins sensible aux acides.

Violet benzylé. — On mélange :

Tétraméthylidiamidobenzophénone	2 ^{1/2}
Dibenzylaniline	2
Oxychlorure de phosphore.	1,8

On agite jusqu'à ce que le dégagement de chaleur soit calmé, on chauffe à 120° ; on épouse la masse par l'eau bouillante et on précipite par le sel. On a un violet très bleu et peu sensible aux acides pendant la teinture.

On obtient des bleus violettes analogues avec la tétraméthyl et la tétréthyldiamido-benzophénone et la méthyl, éthyl, isobutyl et amylbenzylaniline ou benzylorthophthalidine.

Violet phénylié. — On dissout dans 10^{1/2} de toluène, 2^{1/2} de diphenylamine et 3^{1/2} de tétraméthylidiamidobenzophénone, et on mélange 1^{1/2},9 de trichlorure de phosphore. On chauffe 1 heure au réfrigérant ascendant, jusqu'à faible ébullition du dissolvant,

on distille celui-ci dans la vapeur d'eau, on sèche, on épouse par l'éther de pétrole; on dissout la couleur dans l'acide chlorhydrique chaud et concentré, et on précipite par l'eau.

On arrive au même résultat en chauffant 2 heures à 150°, parties égales de diphenylamine et de tétraméthyldiamidobenzophénone avec 2 fois leur poids d'acide sulfurique à 66°. On précipite par l'eau et on purifie la couleur.

Ou bien, on chauffe au bain-marie, 3 ou 4 heures, une solution de 2^{1/2} de tétraméthyldiamidobenzophénone et 4^{1/2} de méthylidiphénylamine dans 8^{1/2} de toluène, avec 1^{1/2},500 d'oxychlorure de phosphore.

On ajoute un excès de soude, on décante le toluène chargé de la couleur, on le dilue de 2 volumes de ligroïne et on précipite peu à peu par l'acide acétique glacial: on redissout dans l'eau chaude chargée d'acide acétique et on laisse cristalliser l'oxalate, peu soluble à froid, très soluble à chaud et teignant en bleu violet.

Dérivés oxydés et amidés du violet du méthyle. — On mélange :

Diméthylorthoanisidine	1 ^{1/2} ,500
Tétraméthyldiamidobenzophénone	1 ,000
Oxychlorure de phosphore	0 ,700

On chauffe au bain-marie : on distille avec la vapeur d'eau, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite par le sel. On a un bleu violacé très vif.

En remplaçant l'anisidine substituée par la tétraméthylmétaphénylénediamine, on a un violet bleu noirâtre très soluble dans l'eau.

Couleur bleue. — Ce sont des dérivés des naphtylamines.

On mélange :

Tétraméthyldiamidobenzophénone	10 ^{1/2}
Diméthyl- α -naphtylamine	25
Oxychlorure de phosphore	7,500

On termine la réaction au bain-marie : on redissout dans l'eau, on sursature par la soude, on distille avec la vapeur d'eau, et on transforme en chlorhydrate très soluble dans l'eau et teignant en bleu rougeâtre.

Avec les bases tertiaires éthylées, isobutylées, amylées ou benzylées de l' α -naphtylamine et la diamidobenzophénone tétraméthylée, ou tétréthylée, on obtient des combinaisons analogues donnant des bleus d'autant moins rougeâtres à la lumière artificielle que le poids moléculaire est plus élevé.

Dans une chaudière émaillée plate, on mélange :

Tétraméthyldiamidobenzophénone	10 ^{1/2}
Phényl- α -naphtylamine	9
Oxychlorure de phosphore	7

Quand la masse tend à se solidifier, on chauffe progressivement et on maintient 1/4 d'heure à 110°. La masse refroidie est pulvérisée, lavée à l'eau froide et dissoute dans 1,000^{1/2} d'eau bouillante : on filtre, on ajoute 1^{1/2} d'acide chlorhydrique et on précipite par le sel. On obtient ainsi un bleu pur, même à la lumière artificielle.

Avec le dérivé tétréthylé, on a un bleu verdâtre.

L' α -dinaphtylamine donne des bleus à l'alcool, insolubles dans l'eau et tirant un peu sur le vert.

Les bases alkylées secondaires de la naphtylamine se comportent comme la méthylidiphénylamine et donnent des bleus violacés.

Couleurs vertes, vert malachite. — On fait digérer parties égales de trichlorure de phosphore et diméthylamidobenzophénone, vers 60-70°, jusqu'à ce que le liquide soit épais et jaune verdâtre intense. On ajoute alors 2 p. de diméthylaniline et on chauffe au bain-marie : on distille avec la vapeur d'eau, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite par le sel marin et le chlorure de zinc.

La diéthylamidobenzophénone et la diéthylaniline donnent de même du vert brill-

lant. On obtient des composés analogues avec les dérivés tertiaires isobutylés ou amylés de l'aniline.

Vert de quinoléine. — On mélange :

Quinoléine pure	2 ^{1/2}
Tétraméthyldiamidobenzophénone	1 ,400
Trichlorure de phosphore	0 ,900

On refroidit pour modérer la réaction, la masse d'abord bleu violacé devient vert bleuâtre foncé : on maintient encore 1/2 heure au bain-marie. La masse solide est dissoute dans l'eau chaude et précipitée par le sel et le chlorure de zinc.

Le vert de quinoléine teint la soie en vert bleuâtre ; le dérivé tétraéthylé donne un vert plus jaunâtre.

Revendications. — 1^e Procédé pour la préparation du violet cristallisé et de couleurs violettes et bleues analogues de la série de la rosaniline, en condensant la tétraméthyldiamidobenzophénone ou tétréthyldiamidobenzophénone avec la diphenylamine, l' α -phénylnaphthylamine, l' α -dinaphthylamine ou les dérivés tertiaires alkylés (méthylés, éthylés, isobutylés, amylés ou benzylés) de l'aniline, de l'orthotoluidine, de l'orthoanisidine, de la métaphénylénediamine, et des amines secondaires aromatiques précédemment nommées, sous l'action du protochlorure ou de l'oxychlorure de phosphore, ou de composés agissant de même (oxychlorure de carbone, perchlorure de phosphore, combinaisons bromées et iodées du phosphore, oxybromure et sulfochlorure de phosphore) ou de chlorure d'aluminium, avec ou sans la présence d'agents indifférents de dissolution ou de division ;

2^e Procédé de préparation de couleurs violettes et bleues de la série de la rosaniline en chauffant un mélange des dérivés de benzophénone dénommés en 1^e, et d'amines secondaires aromatiques avec de l'acide sulfurique concentré ;

3^e Procédé de préparation du vert malachite et de ses homologues par la condensation de la diméthyl ou diéthylparamidobenzophénone avec les dérivés alkylés tertiaires (métbylés, éthylés, isobutylés ou amylés) de l'aniline sous l'action des agents dénommés, avec ou sans la présence d'agents indifférents de dissolution ou de division ;

4^e Procédé de préparation du vert de quinoléine par la condensation des dérivés de la benzophénone dénommés en 1^e, avec la quinoléine, sous l'action des agents dénommés en 1^e, avec ou sans la présence d'agents indifférents de dissolution ou de division ;

5^e Procédé de préparation des produits intermédiaires de la classe des dérivés haloïdes de la benzophénone, caractérisés dans la description du brevet et agissant dans les méthodes de préparation revendiquées en 1^e, 3^e et 4^e, par l'action du trichlorure ou de l'oxychlorure de phosphore, ou des combinaisons dénommées en 1^e et agissant pareillement, sur la tétraméthyl et la tétraéthyldiamidobenzophénone, sur la diméthyl et la diéthylamidobenzophénone, avec ou sans la présence d'agents indifférents de dissolution ou de division.

Brevet allemand 41751 du 10 avril 1887, de la FABRIQUE DE COULEURS, DE HÖCHST. — Procédé pour la préparation d'amidobenzophénones dialkylées.

Pour préparer par exemple la diméthylamidobenzophénone, on mélange 20^{1/2} de benzanilide avec 40^{1/2} de diméthylaniline et 20^{1/2} d'oxychlorure de phosphore, et on chauffe avec précaution au bain-marie en agitant ; dès que le mélange s'échauffe, on refroidit avec de l'eau pour empêcher la température de dépasser 120°, enfin on chauffe 1 ou 2 heures au bain-marie. La masse brune obtenue peut se traiter de deux manières :

1^e On ajoute en remuant 100^{1/2} d'eau et 5^{1/2} d'acide chlorhydrique vers 50°, la bouillie orange s'échauffe et laisse déposer un précipité cristallin. On ajoute alors 500^{1/2} d'eau, on neutralise avec précaution par la soude et on laisse déposer la diméthylamidobenzophénone qu'on filtre, qu'on lave et qu'on séche. Les eaux mères renferment de l'aniline et de la diméthylaniline qu'on recueille.

2° On rend alcalin et on distille avec la vapeur d'eau la diméthylaniline en excès; on filtre le liquide et on traite le produit insoluble, à 60-70°, par 100^{cc} d'eau et 10^{cc} d'acide chlorhydrique. La solution d'abord orange se trouble en se décolorant et laisse déposer des cristaux de diamidobenzophénone, surtout si l'on dilue et qu'on neutralise avec précaution par la soude.

Revendications. — 1° Procédé de préparation de corps colorants, consistant en ce que l'on condense avec les amines tertiaires, notamment la diméthylaniline, la diéthylaniline, la méthylbenzylaniline, la méthylidiphénylamine, les dérivés haloïdes formés par les anilides ou naphtalides engendrés par l'action de l'acide benzoïque ou de son chlorure sur l'aniline, l'orthotoluidine, la paratoluidine, la métaxylidine, la pseudocumidine, la diméthylparaphénylénediamine, la métaphénylénediamine, la benzidine, l' α -naphtylamine ;

2° Transformation des corps colorants revendiqués en 1°, en acétones par traitement avec les acides dilués.

Brevet allemand 27948, du 3 juillet 1883, HEINRICH BAUM, à Höchst. — Procédé de préparation de couleurs par l'action des anhydrides d'acides organiques sur les sels halogènes des amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires.

On chauffe par exemple 12 heures à 180-200°, dans un autoclave, 12^{cc} de chlorhydrate d'aniline sec avec 18^{cc} d'anhydride acétique : on verse la masse épaisse, brune, à fluorescence verdâtre, dans 5 fois son poids d'eau ; il se sépare une résine qu'on fait bouillir avec 5 fois son poids d'eau renfermant de 20 à 30 p. 100 d'acide sulfurique, jusqu'à ce que le produit distillé ne renferme plus d'acide acétique. On laisse refroidir, on filtre et on sursature par la soude : la base colorante est redissoute dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, puis précipitée par le sel ; on a ainsi une poudre jaune qui teint les fibres en jaune verdâtre (1).

Voici les nuances obtenues :

Anhydride acétique ou acétobutylique.

Aniline, toluidine (ortho, para) ; xylidine (para, méta, ortho), jaune soluble à l'eau. Métaphénylénediamine, jaune brun soluble à l'eau.

Métagoluylénediamine, brun soluble à l'eau.

Diphénylamine, jaune soluble à l'alcool.

Anhydride butylique.

Aniline, toluidine (ortho, para) ; xylidine, ortho, méta, para), jaune orange soluble à l'eau.

Métaphénylénediamine, métagoluylénediamine, brun soluble à l'eau.

Diphénylamine, jaune soluble à l'alcool.

Anhydride benzoïque.

Aniline, orthotoluidine, xylidine (para, méta), bleu rougeâtre soluble à l'eau.

Diphénylamine, méthylidiphénylamine, éthyldiphénylamine, vert soluble à l'alcool.

Méthyl et diméthylaniline, éthyl et diéthylaniline, vert soluble à l'eau.

Anhydride paranitrobenzoïque.

Aniline, paranitrodiamidotriphénylcarbinol.

Toluidine, paranitrodiamidotriphénylcarbinol.

Xylidine, paranitrodiamodixylphénylecarbinol.

Diphénylamine, paranitrodiamopentaphénylecarbinol.

Méthylaniline, paranitrodiméthylamidotriphénylecarbinol.

(1) C'est la flavaniline (voyez tome II).

Éthylaniline, paranitrodiéthyldiamidotriphénylecarbinol.

Diméthylaniline, paranitrotétraméthyldiamidotriphénylecarbinol.

Diéthylaniline, paranitrotétréthyldiamidotriphénylecarbinol.

Méthyldiphénylamine, paranitrodiméthyldiamopentaphénylecarbinol.

Éthyldiphénylamine, paranitrodiéthyldiamopentaphénylecarbinol.

Tous ces dérivés sont des verts solubles à l'alcool, mais qui se transforment facilement en dérivés de la rosaniline.

Revendications. — Préparation de couleurs par l'action des anhydrides d'acides organiques sur les sels haloïdes des amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires, en vase clos, avec ou sans agents de condensation.

Brevet allemand 10410, du 10 juin 1879, BINDSCHAEDLER ET BUSCH, à Bâle.

— Transformation de tétraméthyldiamidotriphénylméthane en un sulfoconjugué et transformation de ce sulfoconjugué par les oxydants, en une couleur verte :

1^o On chauffe au bain-marie 100 p. de diméthylaniline, 40 p. d'aldéhyde benzoïque et 100 p. de chlorure de zinc solide. Quand l'odeur de l'aldéhyde a disparu, on rend alcalin avec de la soude, on distille l'excès de diméthylaniline et, après refroidissement, on recueille la tétraméthyldiamidotriphénylméthane.

2^o On chauffe au bain-marie 100 p. de tétraméthyldiamidotriphénylméthane avec 500 p. d'acide sulfurique concentré ou quantité équivalente d'acide fumant, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve complètement dans l'eau alcaline. On verse dans l'eau et on neutralise par la soude.

3^o La solution précédente est faiblement acidulée par l'acide acétique, mais additionnée de la quantité théorique d'oxydant finement divisé, de préférence bioxyde de plomb ou de manganèse, soit par exemple 75 p. de bioxyde de plomb : on filtre, on neutralise par la soude et on filtre bouillant. On concentre par évaporation et on obtient les cristaux du sel sodique du nouvel acide colorant, qu'on livre en pâte ou sec, ou qu'on transforme en acide libre.

Revendications. — Préparation d'une couleur verte par oxydation du sulfo du tétraméthyldiamidotriphénylméthane.

Brevet allemand 14944, du 3 avril 1880, des mêmes. — Perfectionnements dans la transformation du tétraméthyldiamidotriphénylecarbinol en acide sulfoconjugué et transformation de cet acide, par oxydation, en matière colorante.

Revendications. — La préparation de couleurs par transformation du tétraméthyl ou tétréthyldiamidotriphénylméthane, ou des produits de condensation obtenus par l'action de l'aldéhyde salicylique sur la diméthylaniline, la diéthylaniline ou la diamylaniline, en sulfoconjugués et oxydation subséquente, d'après le procédé qui est décrit dans le brevet 10410.

Brevet allemand 25373, du 1^{er} août 1882, de la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE, à Berlin. — Procédé de préparation de l'acide métasulfoconjugué du vert malachite et des couleurs homologues par l'oxydation des leucobases obtenues en faisant agir les monamines tertiaires sur l'acide métasulfoconjugué de l'aldéhyde benzoïque.

Les dérivés sulfoconjugués du vert malachite ont le groupe sulfo en para, et leur préparation offre certaines difficultés : il est plus avantageux de passer par le dérivé métasulfoconjugué de l'aldéhyde benzoïque, que l'on obtient en laissant couler peu à peu l'aldéhyde dans l'acide sulfurique fumant, de telle sorte que la température ne dépasse pas 50°, ou en la faisant digérer avec la chlorhydrine sulfurique : le sel conjugué de baryte ou de chaux est soluble, et l'acide libre qui en dérive se prend par évaporation de ses solutions en cristaux délicieux. On transforme ce sel de baryte en sel de soude, qu'on chauffe à 120-150° avec 2 molécules de diméthylaniline et son poids de bisulfate de potasse : on peut isoler le sel de soude du leucodérivé

formé par l'acétate de soude et le sel marin, mais il est plus simple d'oxyder le tout au b oxyde de plomb, de filtrer, de neutraliser et de précipiter par le sel.

Revendications. — La préparation des sulfoconjugués de couleurs en traitant l'acide métasulfureux de l'aldéhyde benzoïque par la diméthyl ou diéthylaniline et leurs homologues, ou la méthyldiphénylamine ou autres monamines tertiaires à l'aide d'agents déshydratants, notamment du bisulfate de potasse, et oxydation su-
séquente des sulfoconjugués formés.

Brevet allemand 27275, du 15 septembre 1883, de la FABRIQUE DE COULEURS de Griesheim, — procédé pour la fabrication de verts bleuâtres, verts d'aldéhyde benzoïque au méthyle ou à l'éthyle, chlorés et bromés (voy. p. 351).

Breret allemand 25827, du 23 juin 1883, de OTTO FISCHER, à Munich, cédé à la fabrique badoise. — Procédé de préparations de couleurs vert bleuâtre solubles dans l'eau, par l'aldéhyde trichlorobenzoïque.

L'aldéhyde benzoïque trichloré de Beilstein, fondant à 110-111°, se condense avec la diméthyl ou diéthylaniline, et les leucobases donnent par oxydation des verts bleuâtres. On prépare cette aldéhyde en traitant le chlorobenzol trichloré, bouillant à 280°, par l'acide sulfurique concentré, à une douce chaleur, ou par l'acide fumant, à froid. En condensant cette aldéhyde avec la diméthylaniline en présence du chlo-
rure de zinc, on a une leucobase peu soluble dans l'eau et l'alcool froid et fondant à 128-129°, qui donne, par oxydation, un vert bleuâtre dont les sels sont cristallisés.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation de l'aldéhyde trichlorobenzoïque par l'action de l'acide ou anhydride sulfurique sur le chlorobenzol trichloré ;

2^e Procédé de préparation de couleurs vert bleuâtre solubles dans l'eau par l'ac-
tion de la diméthyl ou diéthylaniline sur l'aldéhyde trichlorobenzoïque en présence d'agents de condensation.

Brevet allemand 9569, du 25 juillet 1879, FÉLIX DE LALANDE, à Paris. — Procédé de préparation de couleurs vertes en traitant les dérivés sulfoconjugués de la dibenzylaniline, dibenzyltoluidine ou benzylidiphénylamine par les agents oxydants.

Le procédé vise la fabrication de couleurs en traitant les sulfodérivés de la diben-
zylaniline, dibenzyltoluidine ou benzylidiphénylamine.

1^e *Préparation des sulfodérivés.* — On chauffe à 150-170° un mélange de 10 p. de dibenzylaniline ou toluidine, ou de benzylidiphénylamine, avec 30 à 40 p. d'acide sulfurique de densité 1,834; au bout de 2 ou 3 heures, une tête doit se dissoudre à peu près entièrement dans une lessive alcaline. On verse dans l'eau et on lave le produit, qu'on peut purifier par redissolution dans la soude et précipitation par l'acide chlorhydrique.

Pour avoir un sulfo soluble à l'eau, on traite le produit précédent, desséché, par 2 à 4 p. d'acide sulfurique fumant à 140-160°, jusqu'à ce que tout se dissolve dans l'eau, ou bien on traite dans les mêmes conditions la dibenzylaniline ou les autres bases par 4 à 6 fois leur poids d'acide fumant.

2^e *Préparation de la couleur.* — Le dérivé sulfoconjugué insoluble, obtenu comme il est dit plus haut, est dissous dans la soude, additionné d'une solution de 2 à 3 p. de bichromate de potasse, puis d'un excès d'acide acétique.

On complète la réaction en chauffant de 60 à 100°; on précipite par le sel ou l'acide chlorhydrique; on rassemble sur un filtre, on mélange avec 2 à 3 p. d'acétate de soude et on séche.

Par l'acide sulfoconjugué soluble, on mélange directement la solution sulfurique, obtenue avec la proportion indiquée, avec de l'eau, et on sature par un lait de chaux : on ajoute 3 à 4 p. de chromate de potasse, puis de l'acide acétique en excès. On termine en chauffant de 60 à 100° : on sature par la soude, on précipite par le chlorure de baryum et on traite ce précipité par le carbonate de soude chaud qui redissout la couleur. On évapore à sec pour avoir le produit commercial.

On peut aussi employer comme oxydants les sels de cuivre et le permanganate.

Par exemple, on dissout 1 p. de l'acide insoluble dans 1/2 p. environ de soude caustique à 10 p. 100; on mélange 10 à 15 p. de sable quartzeux, 3 à 4 p. de solution saturée de chlorure de cuivre, 1 à 2 p. de sel marin, 1 à 2 p. d'acide acétique et on chauffe le tout 24 à 48 heures de 60 à 100°. On épouse la masse par l'eau bouillante et on précipite par le sel.

Pour oxyder l'acide soluble au permanganate, on opère comme plus haut, mais en remplaçant le bichromate par les 2/3 de son poids de permanganate : on peut aussi employer d'autres oxydants.

Les couleurs ainsi préparées sont des acides solubles dans l'eau, dont les sels sont généralement peu colorés : on peut teindre soit en bain alcalin comme pour le bleu de Nicholson, soit directement en bain acide. Les nuances obtenues sont des verdis tirant plus ou moins vers le bleu.

Revendications. — Le procédé décrit pour la préparation de couleurs par la dibenzylaniline, la dibenzyltoluidine, la benzylidiphénylamine, qui est caractérisé par les points suivants :

1^e La transformation des corps indiqués en dérivés sulfoconjugués solubles ou insolubles ;

2^e Le traitement de ces sulfodérivés par les agents oxydants, comme le bichromate de potasse, le permanganate de potasse, le chlorure cuivrique en solution acide ou alcaline, dans le but de préparer les couleurs citées plus haut.

Brevet allemand 14621, du 28 décembre 1880, de J.-F. ESPENSCHIED, à Friedrichsfeld (Baden). — Procédé pour la préparation de couleurs violettes, bleues et vertes au moyen du chlorure trichlorométhylsulfureux, et emploi du chlorure trichlorométhylsulfureux pour l'oxydation des leucodérivés.

1 p. de méthylidiphénylamine est mélangée intimement avec 5 p. de sel marin et 1 à 2 p. de chlorure trichlorométhylsulfureux C $\begin{array}{l} \text{Cl}^3 \\ \diagdown \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array}$ préparé par l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse sur le sulfure de carbone : on chauffe le tout à 110°. La masse fondue, à reflet cuivré, est traitée successivement par l'eau, par la soude, par l'acide chlorhydrique concentré, pour se débarrasser des produits inattaqués. La base insoluble est sulfoconjuguée et donne un bleu légèrement verdâtre. L'éthyl et l'amyldiphénylamine donnent des résultats analogues.

En remplaçant la méthylidiphénylamine par la diphenylamine, on obtient un violet qu'il faut sulfoconjuger pour le rendre soluble à l'eau ; la diméthylaniline donne un violet directement soluble.

La benzylidiphénylamine ou la dibenzylaniline donnent des verts insolubles qu'il faut sulfoconjuger.

Pour oxyder les leucobases, on prend par exemple 1 p. de tétraméthyldiamidotriphénylméthane qu'on mélange intimement avec 1 p. de chlorure trichlorométhylsulfureux et 5 p. de sel marin, et qu'on chauffe lentement jusqu'à 110°. La masse fondue est traitée par l'eau bouillante, puis par un alcali, et la base obtenue travaillée comme d'habitude.

On peut remplacer la leucobase par son sulfodérivé.

Revendications. — Procédé de préparation des couleurs par l'action du chlorure trichlorométhylsulfureux sur : 1^e Les amines aromatiques secondaires et tertiaires ;

2^e Les leucobases ou leurs acides sulfoconjugués.

Brevet allemand 12096, du 17 mars 1880, de M. SALZMANN et F. KRUGER, à Furstenberg. — Procédé de préparation de couleurs rouges, violettes et vertes par l'action de la chloropierine sur les amines aromatiques.

La chloropierine est chauffée assez longtemps entre 200 et 210° avec de l'aniline, de la toluidine, de la xylidine ou un mélange de ces corps jusqu'à ce qu'une tâle montre suffisamment la formation de la couleur. Il se forme des couleurs rouges solubles à l'eau et des violets solubles à l'alcool qu'on sépare par l'eau bouillante en précipi-

tant par le sel la partie dissoute; suivant l'aniline employée, la nuance de ces produits varie du rouge orange au rouge violacé. Les produits insolubles sont sulfoconjugués.

La réaction a également lieu quand on remplace l'huile d'aniline par ses sels, ou qu'on ajoute des chlorures métalliques.

Si l'on chauffe à l'ébullition un mélange de diméthylaniline, de chloropicrine et d'aldéhyde benzoïque, il se forme des violets et des verts que l'on sépare par précipitation fractionnée en solution acétique.

Ces opérations peuvent se faire aussi bien en vases reliés avec des tuyaux de départ que dans des autoclaves.

Comme exemples, pour le premier cas, on peut chauffer une heure à la température indiquée : 60 p. d'aniline et 15 p. de chloropicrine.

Dans le second cas, on prend par exemple :

Diméthylaniline	70 parties.
Aldéhyde benzoïque.	20
Chloropicrine	30

Mais ces proportions peuvent être modifiées de la manière la plus variée.

Revendications. — Le procédé de faire réagir la chloropicrine sur l'aniline, la toluidine, la xylidine et leurs mélanges aussi bien sous forme de bases libres que de sels, avec ou sans addition de chlorures métalliques, ou bien la chloropicrine sur un mélange de diméthylaniline et d'aldéhyde benzoïque pour la fabrication de couleurs.

Nota. — D'après Heumann, cette réaction est extrêmement vive, souvent accompagnée d'une explosion, et ne donne que des violets de méthyle, pas de vert (*Die Anilinfarben*, I, 269).

Brevet allemand en S, instance n° 4934, du 15 août 1889, à la Société de SAINT-DENIS. — Procédé de préparation de matières colorantes bleu verdâtre avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol et la paratoluidine.

On chauffe une journée au bain-marie la paratoluidine à l'état de chlorhydrate, et le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique; quand une tâte neutralisée ne se colore plus en bleu, on neutralise au sel de soude, on distille l'excès de paratoluidine et on purifie la leucobase qui fond à 180°.

On peut la benzyliser par le chlorure de benzyle en présence d'une solution de carbonate de soude.

Le produit est ensuite sulfoconjugué par l'acide fumant, coulé dans l'eau, et le sel de soude obtenu comme d'habitude est oxydé par le bioxyde de plomb et l'acide chlorhydrique. La couleur peut être livrée en pâte à l'état liquide, ou sec, et donne sur laine en bain acide des nuances vert bleu.

Brevet allemand 48928, du 12 janvier 1889, à la FABRIQUE DE COULEURS F. BAYER ET C°. — Procédé de préparation de dérivés substitués dyssymétriques des diamidotriphénylméthanes et de leurs sulfoconjugués.

On fait réagir sur l'aldéhyde benzoïque un mélange de deux amines tertiaires différentes en présence d'un agent déshydratant.

Par exemple, dans une chaudière émaillée on mélange 121^{kg} de diméthylaniline et 197^{kg} de benzylméthylaniline, puis, en refroidissant bien, 220^{kg} d'acide sulfurique à 66°, enfin 106^{kg} d'aldéhyde benzoïque, on chauffe quelques heures à 120°-130° en agitant bien, la masse fondue est dissoute dans 10 fois son poids d'eau chaude et traitée par 40^{kg} de carbonate de soude, ce qui sépare une petite quantité de diméthyldibenzylidiamidotriphénylméthane symétrique formée secondairement; une solution de sulfate précipite ensuite le dérivé triméthylbenzylé dont le rendement est de 70-75 p. 100, le dérivé tétraméthylé restant dissous; on le fait sécher, et pour le sulfoconjuguer, on mélange 20^{kg} de produit sec avec 100^{kg} d'acide sulfurique à 20 p. 100 d'anhydride, en ne dépassant pas 30°; l'opération est achevée après dis-

solution complète; on transforme en sel de chaux puis de soude, qui est très soluble dans l'eau; sa solution ne précipite pas par l'acide acétique, par les acides minéraux à froid elle fournit un précipité, soluble à chaud, de l'acide libre. On traite avec solution de sel sodique par 60^{es} d'acide chlorhydrique vers 30°, en ajoutant 12^{es} de bioxyde de plomb délayé dans 5 fois son poids d'eau; on précipite le plomb par un sulfate, on filtre, on évapore à sec, et la couleur restante est broyée et livrée au commerce.

Le brevet revendique les dérivés suivants du diamidotriphénylméthane :

Diméthyldibenzylé dissymétrique,

Diéthyldibenzylé,

Diméthyléthylbenzylé,

Diéthylmethylbenzylé,

Triéthylbenzylé,

Méthyléthylbenzylé,

Méthyléthylmethylbenzylé,

Ethylméthyléthylbenzylé,

et leur transformation en matière colorante.

Brevet allemand 46384, du 18 août 1888, à la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST.

— Procédé de préparation de couleurs vertes et vert bleuâtre de la série du vert malachite.

Revendications. — I. Procédé de préparation de métaoxytétralkydiamidotriphénylméthane. — a. Procédé de préparation de :

Métaoxytétraméthyldiamidotriphénylméthane [$(CH_3)^2 Az C^6 H^4]^2 CH C^6 H^4 OH$,

Métaoxytétréthyldiamidotriphénylméthane,

Métaoxydiméthyldiéthyldiamidotriphénylméthane symétrique,

Métaoxydiméthyldiéthyldiamidotriphénylméthane dissymétrique,

Métaoxytétraméthyldiamodiodiorthocrésylphénylméthane,

Métaoxydiméthyldibenzylidiamidotriphénylméthane,

Métaoxytétréthyldiamidorthocrésylphénylméthane,

Métaoxydiéthylidiphényldiamidotriphénylméthane,

Métaoxydiméthyldiphényldiamidotriphénylméthane,

Métaoxydiéthyldibenzylidiamidotriphénylméthane,

consistant en ce que l'on ajoute du nitrite de soude à une solution diluée, acide et froide du métamidotétralkydiamidotriphénylméthane correspondant, et qu'on détermine le remplacement du groupe amidé par l'hydroxyle en chauffant la solution jusqu'à fin du dégagement d'azote.

b. Procédé de préparation des métaoxytétralkydiamidotriphénylméthanes ci-dessus désignés, consistant en ce que l'on fait réagir à chaud l'aldéhyde métaoxybenzoïque en présence d'agents déshydratants, comme l'acide sulfurique concentré ou le chlorure de zinc, sur 2 molécules de diméthylaniline, diéthylaniline, méthyléthylaniline, diméthylorthotoluidine, diéthylorthotoluidine, méthylbenzylaniline, éthylbenzylaniline, méthylidiphényleamine, éthylidiphényleamine.

II. Procédé de transformation en couleurs des métaoxytétralkydiamidotriphénylméthanes, qui se dissolvent dans les acides minéraux et notamment :

Métaoxytéraméthyldiamidotriphénylméthane,

Métaoxytétréthyldiamidotriphénylméthane,

Métaoxydiméthyldiéthyldiamidotriphénylméthane symétrique,

Métaoxydiméthyldiéthyldiamidotriphénylméthane dyssymétrique,

Métaoxytéraméthyldiamodiodiorthocrésylphénylméthane,

consistant en ce que l'on ajoute à leur solution étendue, chlorhydrique ou sulfurique, du bioxyde de plomb ou de manganèse, et que, de la solution colorée ainsi obtenue, on sépare la couleur par évaporation ou précipitation par le sel.

III. Procédé de préparation des acides sulfoconjugués des leucobases survenues en I, consistant en ce que l'on fait agir sur ces leucobases l'acide sulfurique concentré ou fumant.

IV. Procédé de préparation de couleurs acides solides, consistant en ce que les acides sulfoconjugués des bases dénommées en 2, sont oxydés par les peroxydes de plomb, de manganèse, de baryum, ou agents semblables.

V. Procédé de préparation de ces couleurs acides par transformation des couleurs dénommées en 2 et sulfoconjuguées, consistant en traitement de ces couleurs de la série du vert malachite par l'acide sulfurique concentré ou fumant.

VI. Procédé de préparation des éthers alkylés des métaoxytéralkyldiamidotriphényméthane, et cela — a, — par condensation de l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque (ou méta-éthoxy) avec les amines aromatiques tertiaires dénommées en 1 b, sous l'influence d'agents déshydratants, comme l'acide sulfurique concentré ou le chlorure de zinc; b, par l'action des éthers haloïdes méthyliques ou éthyliques sur les métaoxytéralkyldiamidotriphényméthanes dénommés en 1.

7. Procédé de préparation des acides sulfoconjugués de ces éthers alkylés du métaoxytéralkyldiamidotriphényméthane (revendication 6) par traitement de ces éthers alkylés par l'acide sulfurique concentré ou fumant.

8. Procédé de préparation des éthers alkylés et sulfoconjugués des métaoxytéralkyldiamidotriphényméthanes en traitant le sel d'un des acides sulfoconjugués dénommés dans la revendication 3, par les éthers haloïdes méthyliques ou éthyliques.

9. Procédé de transformation des acides sulfoconjugués des éthers alkylés des métaoxytéralkyldiamidotriphényméthanes (revendication 7), en couleurs solides, consistant en leur oxydation par les peroxydes (de plomb ou de manganèse).

1 a. Par exemple, on dissout 50^{kg} de métamidotréthylidiamidotriphényméthane dans 5.000 litres d'eau et 35^{kg} d'acide chlorhydrique à 33 p. 100; on refroidit à 0° et on mélange lentement en agitant une solution froide de 8^{kg}, 9 de nitrite de soude à 96,5 p. 100. Cette solution est ensuite chauffée lentement, maintenue quelque temps à 60°; enfin, quand le dégagement gazeux se ralentit, portée à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ait cessé. On rend légèrement alcalin par la soude, on laisse cristalliser le produit qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on sèche.

Pour les composés benzylés et phénylés qui offrent des propriétés plus faiblement basiques, on dissout par exemple 35^{kg} de métamidotibenzylidéthylidiamidotriphényméthane dans 400 litres d'eau et 30^{kg} d'acide sulfurique concentré, on refroidit à 0°, on ajoute 4^{kg}, 7 de nitrite à 96 p. 100 et on chauffe comme plus haut; la majeure partie du produit cristallise par le refroidissement; on précipite le reste par addition de sulfate de soude.

1 b. Par exemple, on chauffe 24 heures à 130°, 20^{kg} diméthylaniline, 8^{kg} acide sulfurique concentré et 9^{kg} aldéhyde métaoxybenzoïque; on rend alcalin par la soude, on distille à la vapeur l'excès de diméthylaniline et on recueille l'oxybase formée.

Tous ces produits sont insolubles dans l'eau et les alcalis, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans la benzine, le toluène, l'éther, et se colorent rapidement à l'air.

2. Par exemple, 10^{kg} de métaoxytétréthylidiamidotriphényméthane dissous dans 8^{kg}, 8 d'acide chlorhydrique à 30,8 p. 100 sont additionnés d'une bouillie renfermant la quantité théorique de bioxyde de plomb ou de manganèse; la couleur précipitée par le sel forme un chlorhydrate en aiguilles vert cantharide, brillantes, à reflets cuivrés; elle teint la soie, la laine et le coton au tannin en vert jaunâtre très pur.

3. Par exemple, 30^{kg} de métaoxytétréthylidiamidotriphényméthane sont dissous à froid dans 150^{kg} d'acide sulfurique fumant à 10 p. 100 d'anhydride; on laisse digérer jusqu'à ce qu'une tâche reste claire par un excès d'ammoniaque. On transforme comme à l'ordinaire en sel de chaux, qui est très soluble dans l'eau et l'alcool.

Pour les dérivés benzylés et phénylés, on prend, par exemple, 30^{kg} de métaoxydibenzylidéthylidiamidotriphényméthane, qu'on dissout dans 150^{kg} d'acide sulfurique à 20 p. 100 d'anhydride; à froid il ne se forme qu'en acide à peine soluble; on chauffe quelques heures à 70°, jusqu'à ce qu'une tâche se dissolve aussi bien dans

l'eau que dans l'ammoniaque étendue, on transforme comme d'ordinaire en sel de chaux.

4. Le sel de chaux est dissous dans 30 p. d'eau et traité comme à l'ordinaire par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse ou de plomb en quantité théorique; on filtre et on évapore à sec.

Ces couleurs sont des poudres à reflets métalliques cuivrés, solubles en bleu dans l'eau; cette solution devient verte par un excès d'acide minéral; la solution reste bleue par l'ammoniaque, le carbonate de soude ou la soude caustique froide; celle-ci, à l'ébullition, fait virer la couleur bleue au violet. Elles teignent la laine et la soie, en bain acide, en vert bleuâtre et se font remarquer par leur propriété de teindre uni, ce en quoi elles dépassent les dérivés sulfuriques de l'indigo. La stabilité de ces couleurs vis-à-vis les alcalis les rend également solides au savonnage.

5. Les couleurs ainsi obtenues sont identiques à celles du 4; on chauffe par exemple à 50-60°, 10^{kg} de métaoxytétréhydramidotriphénylecarbinol avec 60^{kg} d'acide sulfurique monohydraté, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve en bleu dans l'ammoniaque faible; on transforme en sel de chaux ou de soude.

6. Par exemple on chauffe 72 heures à 130°, 30^{kg} de diéthylaniline, 12^{kg} d'acide sulfurique concentré et 13^{kg}, 5 d'aldéhyde métaméthoxybenzoïque; on sature par un alcali, on distille la diéthylaniline en excès et on recueille la base formée.

On opère de même avec l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque, qui constitue un liquide huileux bouillant à 245°, 5 non corrigé vers 760^m de pression.

Ou bien on chauffe 48 heures au réfrigérant ascendant, au bain-marie, 30^{kg} de métaoxytétréhydramidotriphényleméthane avec 20^{kg} de bromure d'éthyle, 100^{kg} d'alcool et la quantité calculée de soude.

Les bases ainsi obtenues sont des corps résineux, solides à froid, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, la benzine et le toluène.

Ce sont des bases assez fortes, sauf les composés benzylés et phénylés. Le dérivé métaméthoxydiéthylé seul a été obtenu en petits cristaux.

7. L'opération s'accomplit comme d'habitude, par exemple comme en 3; les sels de soude et de chaux sont incolores, cristallisés, solubles dans l'eau et l'alcool.

8. On opère avec les sels de chaux ou de soude comme en 6.

9. Les couleurs ainsi obtenues sont plus belles, plus bleues et aussi solides que celles décrites en 4.

C'est d'après ce brevet que se prépare le bleu breveté de Höchst.

Brevet allemand 48523, du 13 octobre 1888, à la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation de couleurs vertes et vert bleuâtre de la série du vert malachite.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation des acides sulfoconjugués du métamidotétraméthyldiamidotriphényleméthane, et notamment ceux du :

Métamidotétraméthyldiamidotriphényleméthane,

Métamidotétréhydramidotriphényleméthane,

Métamidodiméthyldiéthyldiamidotriphényleméthane symétrique,

Métamidodiméthyldiéthyldiamidotriphényleméthane dissymétrique,

Métamidodiméthyldibenzylidiamidotriphényleméthane,

Métamidiéthyldibenzylidiamidotriphényleméthane,

consistant en ce qu'on fait agir sur les leucobases l'acide sulfurique concentré ou fumant;

2^e Procédé de préparation de couleurs sulfoconjuguées solides, consistant en ce qu'on oxyde les acides sulfoconjugués dénommés en 1, au moyen de peroxydes de plomb, de manganèse, de baryum ou autres agents semblables;

3^e Procédé de préparation de ces couleurs acides, consistant en ce que l'on traite les métamidotétraméthyldiamidotriphénylecarbinols, et notamment :

Le métamidotétraméthyldiamidotriphénylecarbinol,

Le métamidotétréhydramidotriphénylecarbinol,

Le métamidodiméthyldiéthyldiamidotriphénylecarbinol symétrique,

Le métamidotéthylidiméthylamido-triphénylecarbinol dissymétrique,
 Le métamidotéthylidibenzylamido-triphénylecarbinol,
 Le métamidotéthylidibenzylamido-triphénylecarbinol,
 par l'acide sulfurique concentré ou fumant.

Nota. — Les couleurs ainsi obtenues teignent la laine et la soie, en bain acide, en vert bleuâtre, remarquable par sa solidité.

1. Par exemple on traite 30% de métamidotéthylidiméthylamido-triphénylethane par 150% d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride, à 90°-100°, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve intégralement dans l'ammoniaque à 3 p. 100; à une température inférieure on aurait un acide dont le sel ammoniacal serait peu soluble à froid et ne se dissoudrait bien qu'à chaud. On transforme comme à l'ordinaire en sel de chaux puis de soude ; le sel de chaux est très soluble dans l'eau et l'alcool.

Dans le cas de composés phényles ou benzylés mixtes, il ne faut chauffer qu'à 60°, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve limpide en violet dans l'ammoniaque ; à froid il se fait également un acide à sel ammoniacal peu soluble.

2. On opère exactement comme dans le paragraphe 4 du brevet 46384, et ces couleurs amidées ressemblent en tout point à celles hydroxylées décrites dans ce paragraphe.

3. Le carbinol est dissous dans 5 fois son poids d'acide sulfurique monohydraté, jusqu'à ce qu'une tâte donne avec l'ammoniaque faible une dissolution bleue limpide ; on transforme en sel de chaux ou de soude.

Brevet 55621, à la FABRIQUE DE HÖCHST. — Procédé de préparation de couleurs vert bleuâtre de la série du vert malachite.

Revendications. — Procédé de fabrication de couleurs vert bleuâtre de la série du vert malachite, consistant en :

1^o Préparation de métaclorotétralkyldiamido-triphénylethane, et notamment des dérivés tétraméthylé, tétréthylé, diméthylidibenzylé et diéthylidibenzylé, en traitant les chlorures de métadiazotétralkyldiamido-triphénylethane correspondants par le cuivre ou le chlorure cuivreux ;

2^o Préparation des dérivés sulfoconjugués des leucobases métachlorées spécifiées en 1, en faisant agir sur les bases l'acide sulfurique ordinaire ou fumant ;

3^o Préparation des couleurs acides solides en oxydant les acides leucosulfoconjugués obtenus en 2, en leurs couleurs, par un traitement au bioxyde de plomb, de manganèse ou agents similaires.

FABRICATION DES VERTS

Nous empruntons les détails suivants à une publication de Mühlhäuser, dans le *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1887, t. CCLXIII, p. 254.

Fabrication du vert acide. — Pour une opération de vert acide, il faut les appareils suivants :

4 chaudières en fonte émaillée intérieurement, à double enveloppe. La chaudière extérieure peut communiquer soit avec la conduite d'eau, soit avec la conduite de vapeur. L'agitateur fait 20 tours à la minute. Le couvercle possède un trou d'homme, un manomètre et une tubulure pour l'arrivée de l'air comprimé, une tubulure pour le passage du tuyau de vidange.

1 appareil à séparation pour séparer l'huile non attaquée pendant la condensation ; on se sert d'un appareil à distiller, à fond bombé, communiquant avec un réfrigérant en plomb. La chaudière repose sur un mur et elle porte au fond un robinet permettant de vider complètement l'appareil. Deux serpentins, dont l'un

est ouvert pour servir de barboteur, sont disposés au fond de la chaudière. Au-dessous du robinet inférieur est un récipient en cuivre à enveloppe de tôle, qu'on chauffe directement par la vapeur et qui sert à séparer la leucobase du liquide et à sécher la base.

1 marmite à sulfoconjugaison en fonte semblable aux chaudières à condensation, mais non émaillée.

1 cuve pour la préparation du sel de chaux.

2 monte-jus de 2.000^{lit.}

1 filtre-presse à 18 plateaux.

1 filtre-presse à 12 plateaux.

1 grande bâche en tôle de 6.000^{lit.}, munie d'un serpentin de vapeur en cuivre.

1 cuve à oxydation de 3.000^{lit.}, munie d'un agitateur.

1 petit réservoir de 1.800^{lit.} avec serpentin de vapeur en cuivre.

3 plaques évaporeuses en cuivre, munies d'agitateurs pour râcler le fond.

1 moulin.

Préparation de la leucobase. — Dans la chaudière à double enveloppe on met :

Aldéhyde benzoïque pure	21 ^{kg}
Éthylbenzylaniline pure	80

Le mélange est agité et additionné peu à peu, dans l'espace d'une heure, de 30^{kg} d'acide oxalique pur, soigneusement déshydraté, et finement pulvérisé. Les matières bien mélangées sont chauffées à 60°, en portant à cette température l'eau contenue dans la double enveloppe. Cette température est maintenue pendant un jour, portée à 80° pendant les deux jours suivants, puis à l'ébullition le quatrième jour. En observant bien ces conditions et en ayant soin d'agiter continuellement la masse, on obtient une assez grande quantité de leucobase en pâte molle, verdâtre, contenant de l'acide benzoïque et de la benzaldéhyde. Le trou d'homme est alors ouvert et la pâte est neutralisée par agitation avec une lessive de soude caustique (environ 100^{kg} d'une lessive marquant 40° Baumé). Le trou d'homme est refermé et la masse chauffée à 60° est chassée par le tuyau de vidange dans l'appareil à séparation, à l'aide de l'air comprimé.

Dans cet appareil on élimine, par un courant de vapeur d'eau, l'aldéhyde qui n'a pas participé à la réaction. A cet effet, la masse est portée à l'ébullition et on fait arriver la vapeur par le barboteur jusqu'à ce qu'il ne passe plus que de l'eau claire à la distillation.

Le robinet placé au fond de la chaudière est alors ouvert et le produit reçu dans le récipient inférieur. Après refroidissement on siphonne le liquide alcalin qui surnage la leucobase, on lave une seconde fois, et ces eaux sont réunies et traitées pour recueillir l'oxalate de soude qu'elles contiennent.

La base restée dans le récipient est fondu et chauffée jusqu'à dessiccation complète puis pulvérisée avec des marteaux en bois.

Éthylbenzylaniline.	Essence.	Acide oxalique.	Soude à 30°.	Rendement.
80	21	34	100	95
80	21	34	103	92
80	21	34	98	93

Sulfoconjugaison. — Cette opération se fait dans une chaudière semblable à celle qui a servi à la préparation de la leucobase, mais non émaillée. On verse d'abord 200^{lit} d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 de SO₃. Puis on ajoute peu à peu, en agitant, 50^{lit} de leucobase pulvérisée de façon que la température ne dépasse pas 45°. On peut régler la température en faisant passer un courant rapide d'eau froide dans l'enveloppe extérieure.

La base se dissout facilement et complètement dans l'acide sulfurique en produisant un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux. Le premier est occasionné par une petite quantité d'acide oxalique retenue par la leucobase, et déplace le second qui s'était dissous dans l'acide sulfurique. Lorsque la dissolution est complète, on chauffe vers 80 ou 85° en ayant grand soin que cette température ne soit ni plus haute ni plus basse. Au bout de deux heures on commence à prendre des tâtes qu'on met dans un tube à essai, on ajoute de l'eau distillée et un excès d'ammoniaque. On peut suivre ainsi la marche de la réaction et en reconnaître la fin. Quand une tâte ne se trouble plus par addition d'ammoniaque, on l'emploie à faire un essai de teinture que l'on compare au type. On peut ainsi juger si l'opération doit être interrompue ou continuée.

Une fois la masse entièrement sulfoconjuguée, on laisse refroidir et le lendemain on la verse dans une cuve en bois et on l'additionne de 1.000^{lit} d'eau auxquels on le mélange rapidement en faisant barboter de l'air. Pour éliminer l'excès d'acide sulfurique, on traite par un lait de chaux provenant de 150^{kg} de chaux, jusqu'à réaction légèrement alcaline.

La masse est alors chauffée à l'ébullition. Il se produit peu à peu un précipité cristallin de gypse. On ajoute 500^{lit} d'eau qui fait tomber la température à 60 ou 65° et on fait monter le tout dans le monte-jus qui l'envoie au filtre-presse. La liqueur filtrée est reçue dans une grande barque en tôle munie d'un serpentin en cuivre.

Les gâteaux restés dans le filtre sont jetés dans la cuve à préparation du sel de chaux et chauffés à l'ébullition avec 1.000^{lit} d'eau. On filtre et les gâteaux sont jetés. Les liqueurs filtrées sont réunies et concentrées par évaporation jusqu'à ce qu'elles ne représentent plus que 1.200^{lit}, filtrées sur filtre ordinaire et recueillies dans la cuve à oxydation placée dessous; on les laisse refroidir jusqu'à 20°.

Oxydation. — Pour préparer le peroxyde de plomb, on met dans une cuve 22^{kg} de litharge, 40^{kg} d'acide acétique à 40 p. 100 et 100^{lit} d'eau; on agite et on fait passer de la vapeur jusqu'à dissolution.

La solution d'acétate de plomb ainsi obtenue est traitée par une bouillie très claire de chlorure de chaux (27^{kg} chlorure de chaux, 54^{lit} d'eau) jusqu'à ce que tout l'acétate de plomb soit transformé en peroxyde de plomb. Pour reconnaître la fin de la réaction, on prend avec une baguette de verre une goutte du produit que l'on dépose sur une feuille de papier à filtrer. Il se forme une tache brune de peroxyde autour de laquelle on remarque une auréole humide incolore. Si une goutte d'une solution filtrée de chlorure de chaux, déposée sur cette auréole, donne une coloration jaune, la réaction n'est pas terminée. Si l'auréole reste blanche, c'est qu'il ne reste plus de plomb dans la liqueur, qu'il a été entièrement transformé en oxyde puce.

Le peroxyde est laissé au repos, puis filtré. On le fait ensuite bouillir deux fois avec de l'eau en filtrant chaque fois; on le laisse enfin égoutter et on jette la pâte lavée, encore humide, dans un récipient taré, puis on ajoute de l'eau pour arriver à un poids net de 56^{1/2} de produit.

Préparation du vert acide. — L'oxydation doit être effectuée au-dessous de 20°. L'agitateur de la cuve est mis en mouvement et la masse est acidulée avec 20^{1/2} d'acide sulfurique à 67° B. On verse alors aussi rapidement que possible la bouillie de peroxyde dans la solution qui devient immédiatement vert foncé.

On agite 10 minutes, puis on élimine de la solution la chaux et le plomb en ajoutant 25^{1/2} de carbonate de soude. Une prise d'essai filtrée et additionnée de quelques gouttes de carbonate alcalin ne doit pas précipiter. On chauffe alors à 70° et par le monte-jus on envoie la liqueur dans le filtre-presse à 12 plateaux et de là dans une cuve en tôle munie d'un serpentin à vapeur. La solution verte est concentrée jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus qu'un volume de 600^{lit.}, puis on la fait couler dans les plaques évaporeuses situées au-dessous, armées d'agitateurs qui raclent le fond. Là, on évapore à sec et le résidu est enfin porté dans une chambre chaude où il est complètement séché sur des plaques en zinc. Ce séchage dure 2 ou 3 jours.

La matière colorante sèche est moulue dans un broyeur à boulets et livrée au commerce sous forme de poudre verte. On la rencontre aussi sous forme de solution à 10 ou 20 p. 100 sous le nom de vert acide liquide. (Rendement, 85 à 86^{1/2}.)

LEUCOBASE	ACIDE FUMANT à 20 p. 100 de SO ₃	CaO	SO ₄ H ₂	PbO	ACIDE ACÉTIQUE 40 p. 100	CHLORURE de CHAUX	CARBONATE de SOUDE	VERT ACIDE
50	200	150	10	22,3	40	27	25	85,5
50	200	160	10	22,3	40	27	20	87
50	200	150	10	22,3	40	27	23	88

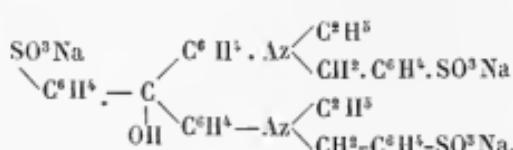
Le vert acide (Baeyer) porte aussi les noms de :

Vert lumière J. F. jaunâtre (Société Badoise).

Vert acide S. O. F.

Vert lumière S.

C'est un dérivé trisulfococonjugué dont la formule est :



Fabrication du vert malachite. — La fabrication du vert malachite passe par les phases suivantes :

1^o Préparation de la leucobase;

2^o Oxydation de la leucobase et obtention du vert sous forme solide;

3^e Purification du vert et préparation de la matière colorante;

4^e Préparation des cristaux.

Les appareils nécessaires pour la production de 70^{kg} de vert malachite sont les suivants :

1^e Pour la production de la leucobase : trois marmites en fonte à double enveloppe munies d'un couvercle possédant un trou d'homme, un manomètre et une tubulure pour le passage de l'air comprimé : la double enveloppe pouvant communiquer soit avec une conduite d'eau, soit avec un générateur de vapeur ;

2^e Un appareil séparateur portant deux serpentins à vapeur, l'un fermé, l'autre ouvert, et un réfrigérant en plomb ;

3^e Une plaque métallique servant à dessécher le produit, placée sous l'appareil précédent.

Pour l'oxydation de la leucobase et sa transformation en vert sous forme solide, il faut une cuve à dissolution de la leucobase, trois cuves à oxydation munies d'agitateurs ; au-dessous de ces dernières, trois cuves à précipitation et des cadres à filtrer placés au-dessus et au-dessous.

Pour purifier la matière colorante : une marmite à décoction de 3.500^{lit} à dôme portant un agitateur et un trou d'homme à la partie supérieure et inférieure, pour permettre une vidange complète de l'appareil. Cette marmite est en communication avec la conduite d'eau, le générateur de vapeur, un filtre à pression et un récipient en tôle dont la partie supérieure peut être dévissée. Ce récipient est en outre partagé en deux parties par une toile de coton épaisse, pour que le liquide, arrivant de dessous sous pression, filtre à travers cette toile avant de se rendre dans les cuves à précipitation par une ouverture pratiquée sur le côté.

Les cuves à précipitation sont au nombre de trois et placées au-dessus d'un nombre égal de filtres.

Pour la cristallisation, il faut une barque de 2.000^{lit} pour opérer la dissolution et six cristallisoirs munis de couvercles ronds composés de plusieurs morceaux qui surnagent le liquide.

Préparation de la leucobase. — Dans la marmite à double fond on verse 100^{kg} de diméthylaniline et 40^{kg} d'essence d'amandes amères. L'agitateur est mis en mouvement et l'on verse peu à peu en 2 heures 40^{kg} de chlorure de zinc déshydraté en poudre. La marmite est fermée et chauffée d'abord à 60° puis à 80° et enfin à 100°, la réaction dure 3 jours. On sépare alors la leucobase de la diméthylaniline qui n'a pas réagi. A cet effet, on envoie le produit encore chaud dans l'appareil à distillation, en le refoulant dans le tuyau de vidange à l'aide de l'air comprimé. Un courant de vapeur qu'on fait ensuite passer dans ce tuyau sert à le nettoyer et à chasser les matières qui pourraient l'obstruer en refroidissant. On distille jusqu'à ce que l'eau passe absolument pure. On fait alors écouler le produit dans la bassine de cuivre placée au-dessous, dans laquelle on le laisse refroidir. La solution de chlorure de zinc vient surnager au-dessus ; on la décante et on lave ensuite le produit plusieurs fois à l'eau froide.

La base est fondu en faisant arriver un courant de vapeur dans la double

enveloppe, elle est maintenue fondue en l'agitant constamment jusqu'à ce qu'elle soit sèche. Il faut généralement 12 heures.

Elle est ensuite coulée sur des plaques de zinc de telle façon que chaque plaque reçoive une charge de 33^{1/2} nets. Quand il en reste un peu, on la réserve pour l'opération suivante :

Diméthylaniline.	Essence.	ZnCl ₂ .	Rendement.	Huile retrouvée.
100	40	40	123	7,5
100	40	40	123	7,0
100	40	40	126	7,0

Oxydation. — La leucobase est d'abord transformée en chlorhydrate. A cet effet, on la détache des plaques de zinc sur lesquelles on l'avait coulée en plongeant le tout dans une petite cuve en bois de 400 litres contenant un serpentin percé d'un grand nombre de trous. On pose la plaque sur ce serpentin et l'on fait arriver la vapeur qui fond le produit complètement. On enlève la plaque de zinc et on ajoute 200^{1/2} d'eau qui sont portés à l'ébullition. Dans ce mélange bouillant on verse 25^{1/2} d'acide chlorhydrique marquant 21° B. qui doivent dissoudre complètement la base; dans le cas contraire il faudrait en ajouter jusqu'à ce qu'elle soit transformée en sel biacide. On reconnaît exactement ce moment à ce qu'un échantillon prélevé additionné d'eau ne devient pas laiteux. La solution limpide est versée dans une cuve placée en dessous et contenant 1.000^{1/2} d'eau et 31^{1/2} d'acide acétique à 40 p. 100 pour les 33^{1/2} de leucobase coulés; il faut donc trois cuves semblables. Le peroxyde de plomb se prépare de la même manière que plus haut en prenant 67^{1/2} de litharge, 125^{1/2} d'acide acétique à 40 p. 100 et 81^{1/2} de chlorure de chaux. La pâte noir brun est amenée à un poids net de 168^{1/2} répartis en trois cuves qui contiennent chacune 36^{1/2} de pâte correspondant à 33^{1/2} de leucobase.

L'oxydation amenant la production du vert est produite par le mélange de l'oxyde puce dans l'espace de 5 à 10 minutes par cuve.

Purification du vert. — Pendant ce temps on a dissous 72^{1/2} de sulfate de soude dans 200^{1/2} d'eau et on a amené le volume à 300. Aussitôt l'oxydation terminée on fait arriver dans la cuve 100^{1/2} de la solution. Cette quantité est mesurée à l'aide d'un niveau d'eau posé sur une règle divisée en trois parties égales, la cuve étant cylindrique. Tout le plomb se précipite à l'état de sulfate de plomb. La filtration étant très difficile à cause de l'extrême division du sulfate formé, on laisse reposer 12 heures et le lendemain on filtre sur des filtres en feutre placés au-dessous des cuves. La matière colorante, débarrassée du plomb, est précipitée à l'état de combinaison peu soluble dans l'eau. Elle est transformée en chlorozincate. Comme ce sel est peu soluble dans une solution étendue de chlorure de zinc, on en ajoute un léger excès et la précipitation est terminée par du sel.

Dans chaque cuve on verse, en agitant, 20^{1/2} de chlorure de zinc solide, et on précipite la combinaison formée par addition de 175^{1/2} de chlorure de sodium. La précipitation est reconnue complète quand une goutte de liquide déposée sur du papier filtre donne une auréole presque incolore. Les trois cuves sont traitées de la même manière et filtrées au bout de 12 heures. Les eaux sont

jetées. Le résidu, composé de chlorozincate, de résine et de résidu de sel, est versé dans une chaudière à extraction horizontale où il est épuisé par l'eau bouillante. La chaudière contient 2.400^{lit} qui sont portés à l'ébullition, auxquels on ajoute 500^{lit} d'eau froide pour séparer un peu de résine qui se dissout avec le vert à une température élevée. La résine précipitée se dépose au fond et on filtre la liqueur surnageante en l'envoyant par l'air comprimé dans un filtre à pression. La liqueur s'écoule dans une grande cuve en bois où la matière colorante est précipitée par addition de 100^{kg} d'ammoniaque en agitant. Cette précipitation devra se faire de préférence à 40° et dans les conditions exactement indiquées plus haut pour que la base ne soit pas souillée d'oxyde de zinc. La base précipitée est filtrée après refroidissement complet (et la liqueur mère reueillie dans une barque en tôle est traitée pour régénération de l'ammoniaque) puis placée dans des sacs et turbinée.

LEUCOBASE	HCl 21° Baumé	ACIDE ACÉTIQUE 40 p. 100	PbO	ACIDE ACÉTIQUE 40 p. 100	CHLORURE de CHAUX	SULFATE de SOUDE	NaCl	ZnCl ²	AzH ³	BASE HUMIDE
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	84
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	83
3 × 33	3 × 25	3 × 31	67	125	81	72	3 × 175	3 × 20	100	82,5

Cristallisation. — Dans une cuve en bois pouvant contenir 2.000^{lit} on dissout 120^{kg} d'acide oxalique dans 1.200^{lit} d'eau. On porte la solution à l'ébullition, puis on ajoute 100^{kg} de base qui se dissout dans l'acide oxalique. On porte alors le volume à 1.800^{lit} et on filtre dans une cuve en bois, de 2.000^{lit}, généralement conique, placée au-dessous de la précédente. Dans cette liqueur filtrée dont la température est environ de 80°, on verse par filets minces et en agitant 30^{kg} d'ammoniaque à 20 p. 100. Puis on dépose à la surface du liquide des planches qui la couvrent presque entièrement.

Les cristaux se déposent sur les parois et sur les planches. La cristallisation doit être arrêtée dès que la température est tombée à 18°. En laissant cette température s'abaisser davantage, il pourrait se précipiter, surtout en hiver, des cristaux d'oxalate d'ammoniaque qui viendraient souiller le vert. On sépare les cristaux des eaux mères en ouvrant le robinet de vidange qui amène la liqueur sur un filtre pour retenir les cristaux entraînés. Ceux qui sont accolés aux parois et au couvercle sont ajoutés sur le filtre, égouttés, mis dans des sacs et turbinés.

La grosseur des cristaux dépend de l'épaisseur du bois de la cuve et de son emplacement; il est bon de les placer loin des machines et des turbines, et d'éviter de les mettre sur un échafaudage. Un refroidissement très lent favorise aussi la grosseur des cristaux. Il est bon de se tenir dans un juste milieu, un développement exagéré donnant des cristaux laids d'apparence difforme. Ils sont enfin passés à travers un crible et desséchés à 50° ou 60°.

Base humide.	Acide oxalique.	Ammoniaque.	Rendement.
100	300	30	70
100	300	30	68
100	300	30	67,5

Traitemenit des résidus. — Les produits secondaires obtenus pendant la cristallisation sont :

Dans la condensation : une huile provenant de la distillation et une solution de chlorure de zinc;

Dans l'oxydation : un mélange de sulfate de plomb et d'un peu de matière colorante;

Dans la dissolution du chlorozincate : un mélange de sel double de zinc et de résine;

Dans la cristallisation : de l'acide oxalique qu'on peut régénérer et de la matière colorante que l'on peut extraire.

On réunit l'huile de dix opérations pesant environ 70^{kg}, on la distille à la vapeur et on la reçoit dans un récipient cylindrique, d'où on la sépare de l'eau pour la sécher ensuite. La diméthylaniline ainsi obtenue rentre dans la fabrication.

La solution de chlorure de zinc est filtrée, additionnée de chlorure de zinc sec jusqu'à ce qu'elle en contienne 50 p. 100 et employée pour la précipitation du chlorozincate.

Les résidus de plomb provenant de dix opérations sont mis à bouillir avec 2.000^{lit} d'eau, et filtrés après refroidissement. De la liqueur filtrée se précipite du vert qui se trouvait en solution avec du chlorure de zinc et du sel et qu'on sépare par filtration de la solution saline. Le sulfate de plomb est chauffé une seconde fois avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique et employé tel quel après essorage.

Le traitement du résidu de sel double de zinc se fait sur 200^{kg} que l'on verse dans 2.000^{lit} d'eau bouillante. On les additionne de 20^{kg} d'acide chlorhydrique. Après vingt minutes d'ébullition, on laisse reposer et on filtre dans une cuve placée au-dessous. On précipite la base par la soude, elle sert à la fabrication du bleu marine. Le mélange de sel et de résine est perdu.

Les liqueurs ammoniacales sont traitées pour régénérer l'ammoniaque.

Les eaux mères provenant de la cristallisation sont chauffées à 80° et traitées par une lessive de soude jusqu'à réaction légèrement alcaline. Le vert se précipite sous forme de résine facile à laver et contenant fort peu d'acide oxalique. On la lave à l'eau bouillante, elle est employée dans la préparation du bleu.

La liqueur mère contenant de l'oxalate de soude et d'ammoniaque est traitée par du chlorure de calcium qui précipite tout l'acide oxalique à l'état d'oxalate de calcium ; celui-ci est lavé et traité pour récupération de l'acide oxalique.

Préparation de matières colorantes liquides. — Les bases provenant des résidus de fabrication du vert cristallisé sont chauffées au bain-marie dans une chaudière émaillée avec leur poids d'acide chlorhydrique concentré. La masse est ensuite versée dans de l'eau chauffée à 50° en agitant constamment pour favoriser la séparation des produits résineux ; le vert restant en solution. On laisse refroidir et reposer vingt-quatre heures, puis on filtre et dans la liqueur filtrée on précipite la base qui sert à faire ces matières colorantes.

1^e Vert liquide. — 50^{kg} de base sont dissous dans 40^{kg} d'acide chlorhydrique pur et 50^{lit} d'eau. On laisse refroidir et on filtre. Si c'est nécessaire, la liqueur est légèrement acidulée et étendue d'eau distillée, de façon à obtenir une nuance

équivalente à celle donnée par 20^{gr} de cristaux de vert dans 80^{cc} d'eau. Cette solution se vend dans le commerce sous le nom de vert liquide.

2^e Bleu marine. — On dissout 50^{gr} de base dans 40^{cc} d'acide chlорhydrique et 150^{cc} d'eau; on laisse refroidir et on filtre. On chauffe de nouveau la liqueur et on ajoute 22^{gr},5 de violet 3 B qui se dissolvent par agitation. La liqueur est étendue à 250^{cc} et filtrée après refroidissement. Cette solution prend dans le commerce les noms d'*indigo liquide*, *bleu marine*, *bleu coton*, etc.

Le vert malachite de la Société par action pour la fabrication de l'aniline, à Berlin, porte aussi les noms suivants :

Vert Victoria (Société badoise),
 Nouveau vert (Baeyer),
 Vert solide (Casella),
 Vert diamant, vert diamant P (oxalate) (Monnet),
 Vert d'essence d'amandes amères,
 Vert solide,
 Vert benzoylé,
 Vert de benzal.

La base colorante se trouve combinée le plus souvent à l'acide oxalique, mais aussi à l'acide picrique, ou à l'acide chlорhydrique en sel double avec le chlorure de zinc ou le perchlorure de fer.

Fabrication du vert brillant. — Le vert brillant se fabrique comme le vert acide sulfoconjugué décrit précédemment; sa purification s'opère par les procédés employés pour le vert malachite. Les règles suivies pour l'oxydation sont les mêmes que pour le tétraméthyldiamidotriphénylméthane et le tétraéthyl-diamidotriphénylméthane. La cristallisation s'opère dans les mêmes conditions. La propriété que possède le sulfate d'être moins soluble à chaud permet de le précipiter par la chaleur et facilite sa purification. Les appareils employés pour la fabrication de la leucobase sont les mêmes que pour la préparation du vert acide.

Pour l'oxydation de cette leucobase, la préparation du chlorozincate, l'obtention de la base pure et sa cristallisation, on emploie les appareils décrits au vert malachite pour les opérations correspondantes.

Préparation de la leucobase. — On mélange dans la chaudière à double enveloppe :

Diéthylaniline	60 ^{gr}
Essence d'amandes amères	22

On ajoute ensuite peu à peu, en l'espace d'une heure,

Acide oxalique sec	32 ^{gr}
------------------------------	------------------

La chaudière est fermée et chauffée à la même température et le même temps que pour la préparation du vert malachite.

La séparation de l'huile inattaquée et la dessication de la leucobase s'opèrent par les procédés décrits au vert acide.

Diéthylaniline.	Aldéhyde benzoïque.	Acide oxalique.	Rendement.
60	22	32	76
60	22	32	77
60	22	32	75

Comme dans la préparation du vert malachite, la leucobase est dissoute dans l'acide chlorhydrique, additionnée d'acide acétique et oxydée par le bioxyde de plomb en pâte. Le plomb est ensuite précipité à l'état de sulfate que l'on filtre. Le vert est ainsi obtenu à l'état de chlorhydrate que l'on épouse par l'eau et que l'on précipite ensuite par l'ammoniaque.

BASE	HCl	ACIDE ACÉTIQUE 40 p. 100	PbO	ACIDE ACÉTIQUE 40 p. 100	CaO Cl	SULFATE	NaCl	ZnCl ²	AzH ⁵⁰	VERT
38	25	31	67,0	125	81	72	173	20		
38	25	31	0	0	0	0	175	20	100	93
38	25	31	0	0	0	0	175	20		
114	75	93	67,0	125	81	72	525	60	100	93

Cristallisation. — Dans une chaudière émaillée chauffée au bain-marie, on met 120^{1/2} d'acide sulfurique et 280^{1/2} d'eau, dans lesquels on ajoute peu à peu, à chaud et en agitant, 100^{1/2} de base. Quand la dissolution est complète, on laisse tomber la température à 20° et on fait couler par filets en agitant constamment 130^{1/2} d'ammoniaque à 16 p. 100. La solution est alors chauffée vers 55° à 60°, température suffisamment élevée pour constater un commencement de précipitation dont on s'assure à l'aide d'une goutte de liquide déposée sur du papier-filtre. On laisse reposer et on filtre le liquide dans un chausson d'où il passe dans une seconde chaudière émaillée où il est porté rapidement à 90°. La matière colorante se dépose sous forme de cristaux à éclat métallique qu'on laisse égoutter et que l'on turbine.

Base, 100	SO ₄ H ₂ 16 p. 100.	AzH ⁵⁰ 16 p. 100.	Rendement. 94
	120	130	

Le traitement des résidus est semblable à ceux du vert malachite.

Ce produit, vendu sous le nom de *vert brillant* par la Société badoise, Baeyer, Casella et la fabrique de Höchst, porte aussi les noms de :

Nouveau vert Victoria,
Vert d'éthyle (Société par actions de Berlin),
Vert émeraude (Baeyer),
Vert solide J, vert éthyle extra (sulfate) (Monnet).

On livre aussi quelquefois cette couleur à l'état d'oxalate.

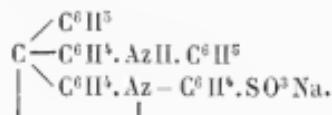
On trouve encore :

Le vert de Victoria BBB (Société badoise) ou nouveau vert solide BBB (Bindschaedler, à Bâle), chlorhydrate ou chlorozincate du vert malachite chloré, par les aldéhydes chlorobenzoïques, brevets 4988 et 25827.

Le vert de Guinée B (Société par actions de Berlin), vert acide disulfoconjugué seulement.

Le vert Helvetia (Bindschaedler), qui est remplacé par le vert acide, était le sulfoconjugué du vert malachite.

La viridine ou vert alcalin de Broocke, Simpson et Spiller, était le dérivé monosulfoconjugue d'un vert obtenu en oxydant le benzylidiphénylamine par l'acide arsénique :



C'est une poudre verte foncé, soluble dans l'eau en vert; l'acide chlorhydrique donne un précipité vert, la soude une coloration brune; l'acide sulfurique concentré donne une solution rouge fuchsine, dont l'eau précipite des flocons verts.

SÉRIE DE LA ROSANILINE

Nous avons vu qu'en nitrant le triphénylméthane, on obtenait son dérivé paratrinitré, cristallisé en petites aiguilles fusibles à 206°, et qui par oxydation donne le trinitrotriphenylcarbinol. Ce composé cristallise en prismes fusibles à 171°, assez solubles dans la benzine, très peu solubles dans les autres dissolvants.

En réduisant le trinitrotriphenylméthane par le fer et l'acide chlorhydrique, ou par l'acide acétique et la poudre de zinc, on obtient la paraleucaniline ou paratriamidotriphénylméthane; celle-ci se produit également par la réduction du nitrotriamidotriphénylméthane ou par synthèse; elle se trouve dans les eaux mères de la chrysaniline, lorsqu'on prépare la fuchsine par l'acide arsénique.

C'est une base triacide, très soluble dans l'alcool et la benzine, à peine soluble dans l'eau, et qui cristallise en grandes lames incolores se colorant à chaud, et fondant à 197°. L'acide nitreux donne un dérivé trois fois diazoïque, et en solution alcoolique il se forme le carbure, triphénylméthane.

L'iode de méthyle donne des produits méthylés, jusqu'à l'iode de mono-méthylparaleucaniline.

A l'air, la base se colore en rose; les oxydants la transforment en carbinol correspondant, la pararosaniline.

Le chlorhydrate $\text{C}^{\text{II}}\text{H}^4\text{Az}^3\text{.3HCl} + \text{aq.}$ cristallise en prismes courts très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique; chauffé, il perd de l'acide chlorhydrique, et dès 120-125° se colore en rouge.

Le nitrate forme des lamelles incolores peu solubles dans l'acide nitrique, solubles dans l'eau.

Le sulfate est très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, pas dans l'éther; ce sont des aiguilles groupées en bouquets; la solution chaude s'oxyde à l'air.

L'oxalate est en prismes courts, très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool et l'éther.

Le chloroplatinate est peu soluble dans l'eau froide, et cristallise dans l'eau chaude en aiguilles groupées en rosettes; sa solution bouillante se décompose avec dépôt de platine.

L'anhydride acétique fournit des tables minces, rosées, du dérivé triacetylé,

fusible à 177°, qui, oxydées en liqueur acétique, donnent la tétracétylepararosaniline.

La benzoylparaleueeaniline forme des aiguilles fusibles à 149° et assez solubles dans l'alcool éhaud.

On connaît deux isomères de la paraleucaniline :

L'orthoamidodiparamidotriphénylméthane, obtenu par réduction du dérivé orthonitré correspondant, se sépare de l'alcool en petits cristaux brunâtres fondant à 165°; le chloranile et l'acide arsénique donnent une couleur brune. Son chlorhydrate forme des aiguilles très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool, pas dans l'éther; le sulfate cristallise en tables quadratiques.

Le métamidotriphénylméthane ou pseudoleucaniline, est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et l'éther de pétrole, et fond à 150°; il donne avec la benzine une combinaison fusible à 143°.

Les nitrodiamidotriphénylméthanes sont au nombre de trois, et obtenus en condensant les aldéhydes nitrobenzoïques avec l'aniline.

Le p Paranitrodiparamidotriphénylméthane se prépare d'après le brevet 16766, du 31 décembre 1880, du Dr Otto Fischer, à Munich, et qui a pour titre : *Préparation de couleurs par l'aldéhyde paranitrobenzoïque*.

« La préparation du nitrodiamidotriphénylméthane par l'aldéhyde paranitrobenzoïque et le chlorhydrate d'aniline n'est pas industrielle, car lorsqu'on fait réagir les sels d'aniline à acide volatil, acétate, chl₄, hydrate, bromhydrate, etc., on a un dérivé intermédiaire qui ne se dédouble que par l'action prolongée des acides forts; mais si l'on prend les sels d'aniline à acides peu volatils, la réaction devient régulière.

« On prend, par exemple, 15 p. d'aldéhyde paranitrobenzoïque et 30 p. de sulfate d'aniline ou 30 à 32 p. d'un mélange de sulfates d'aniline et d'orthotoluidine; on ajoute 20 à 30 p. de chlorure de zinc et on chauffe au bain-marie ou au bain de vapeur jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'aldéhyde; un peu d'eau ou d'un autre dissolvant, comme l'alcool, favorise la réaction.

« Les leucodérivés ainsi obtenus peuvent être transformés en couleurs par les moyens suivants :

« 1^o Par les agents oxydants, bichlorure de mercure, nitrate mercurique, ou autres corps agissant de même;

« 2^o Par réduction en liqueur acide avec le fer ou le zinc, en oxydant ensuite à chaud par les sels mercuriques, l'acide arsénique ou autres oxydants connus. On peut remplacer les sulfates d'aniline et d'orthotoluidine par d'autres sels de ces bases.

« *Revendications.* — Procédé de préparation de dérivés nitrés en chauffant l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec les sels que forment l'aniline ou l'orthotoluidine et les acides peu volatils, par exemple l'acide sulfurique, et avec un agent de condensation, par exemple le chlorure de zinc. »

Voir aussi le brevet 23784, p. 420.

D'autre part, d'après le brevet 17082 de Bindschaedler et Busch (p. 419), on l'obtient en faisant réagir, sur une solution de diamidotriphénylméthane dans l'acide sulfurique, soit le salpêtre, soit un mélange d'acides nitrique et sulfurique.

Ce composé est très soluble dans la benzine, le toluène, l'acétone, le chloro-

forme, peu dans l'alcool et l'éther, encore moins dans l'éther de pétrole, pas du tout dans l'eau, et fond sous l'eau bouillante. Chauffé à 170° avec du protochlorure de fer, il donne la pararosaniline.

Par réduction il donne un amidotétraméthylidiamidotriphénylméthane, qui, acétylé et oxydé par le bioxyde de plomb et l'acide acétique, fournit un vert dont la base est cristallisée.

Son chlorhydrate est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique; il cristallise en aiguilles soyeuses. Le sulfate est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

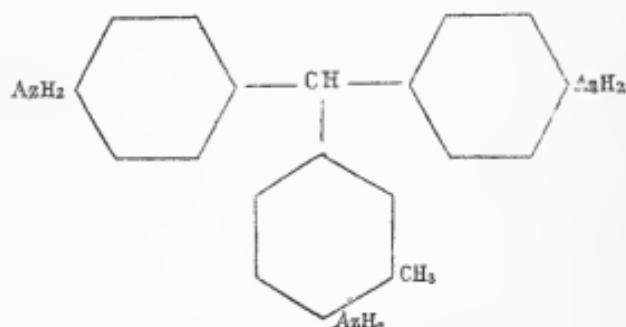
L'orthonitrodiparamidotriphénylméthane forme une masse orange.

Le métanitrodiparamidotriphénylméthane fond à 130°; il se combine à la benzine en donnant des cristaux fusibles à 81°, et perdant la benzine vers 110-120°.

Leurs dérivés tétraméthylés sont décrits p. 355.

LEUCANILINE

La leucaniline est le triparamidométacrésyldiphénylméthane :



On l'obtient en réduisant la fuchsine, dissoute dans l'eau avec de l'acide acétique ou chlorhydrique, par la poudre de zinc, et précipitant la base par l'acétate de soude; ou en chauffant en vase clos à 100°, 5 à 6 heures, le chlorhydrate de rosaniline avec du sulfhydrate d'ammoniaque concentré; la masse lavée à l'eau est dissoute dans l'acide chlorhydrique faible et précipitée par l'acide chlorhydrique concentré en excès; on renouvelle ce traitement, et enfin on en isole la base par l'ammoniaque.

La leucaniline est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide; elle fond vers 100° en un liquide rouge. L'acide nitreux donne un dérivé trois fois diazoïque, qui par l'alcool se transforme en carbre, crésyldiphénylméthane fusible à 59°,5. Les agents oxydants la transforment en rosaniline. C'est une base triacide.

Le chlorhydrate $C^{20}H^{21}Az^3 \cdot 3HCl + H^2O$ cristallise en tables rectangulaires incolores; le chloroplatinate $(C^{20}H^{21}Az^3 \cdot 3HCl)^2 \cdot 3PtCl_6 + 2aq.$ est en prismes oranges brillants et se décompose dans l'eau bouillante. Le nitrate



forme des aiguilles blanches solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans

l'éther, et se décomposant à 100°. L'oxalate est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud, mais cristallise mal; par distillation sèche il donne une huile soluble dans les alcalis.

Le dérivé triacétylé, obtenu par l'anhydride acétique, fond à 168°; oxydé par le bichromate en liqueur acétique, il engendre une tétracétylrosaniline, que l'acide chlorhydrique transforme à l'ébullition en fuchsine.

HOMOLEUCANILINE OU DIORTHOLEUCANILINE

C'est une base obtenue par Fischer en condensant l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec l'orthotoluidine et réduisant le produit; elle est peu soluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en petits prismes incolores devenant roses à l'air.

PARAROSANILINE

La pararosaniline se forme en même temps que la rosaniline et des bases de constitution douteuse, la violaniline et la mauvaniline, et un dérivé de la phénylacridine, la chrysotoluidine ou phosphine, dans l'oxydation de l'aniline mélangée d'ortho et de paratoluidine. On la produit synthétiquement par divers procédés brevetés, que l'on trouvera plus loin. Ses propriétés ressemblent entièrement à celles de la rosaniline; seules les nuances obtenues sur les fibres sont un peu plus jaunâtres que celles données par la fuchsine.

Par une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique, la pararosaniline se scinde en paradiimidobenzophénone $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH}^3)^2$, fusible à 237°, et en aniline.

On admet généralement que la pararosaniline ne donne avec l'aniline que des gris bleutés ternes, et qu'il faut l'éliminer pour la fabrication du bleu de rosaniline. Nous donnons plus loin deux procédés industriels qui permettent cette séparation, l'un basé sur les différences entre les acétates, celui de rosaniline étant cristallisable et celui de pararosaniline ne l'étant pas, et l'autre fondé sur le déplacement de la rosaniline de ses sels par la pararosaniline à l'ébullition; on peut encore utiliser les deux suivants dans le même but :

1^o On chauffe sous pression le chlorhydrate de rosaniline dissous avec de la baryte; on filtre bouillant et on laisse cristalliser; le produit est traité à chaud par deux fois et demi son poids d'alcool, qui laisse cristalliser la rosaniline et garde la para dissoute;

2^o On dissout le sel de rosaniline dans le moins d'eau acide possible, et on verse cette solution dans son volume d'ammoniaque; la rosaniline cristallise et peut être employée à faire les bleus.

Dérivé chloré. — En chauffant un mélange d'orthochloraniline, de paratoluidine et d'acide arsénique, il se forme une dichloropararosaniline qui ressemble tout à fait à la fuchsine, mais dont la nuance sur soie est bleuâtre; la bande d'absorption est également plus rapprochée de la raie D; enfin ses sels sont moins stables, et l'eau la décompose partiellement à chaud. Par réduction il se forme une leucobase cristallisée qui régénère la couleur avec les oxydants.

La méta et la parachloraniline ne donnent dans les mêmes conditions que des jaunes analogues à la phosphine.

ROSANILINE

La rosaniline, séparée de ses sels par les alcalis, forme un précipité rosé que l'on peut obtenir cristallisé de l'eau bouillante. On peut aussi la faire cristalliser de l'alcool, mais elle est plus rougeâtre.

La nuance se fonce peu à peu, sans que l'on puisse attribuer cette modification à une absorption d'acide carbonique, car la base n'augmente pas de poids en se colorant.

La rosaniline est à peu près insoluble dans l'eau froide, la benzine, le sulfure de carboue, peu soluble dans l'eau chaude (2 à 3^e par litre) et l'éther, assez soluble dans l'alcool (1 p. 100) et surtout l'alcool bouillant; les alcalis et l'ammoniaque en dissolvent 3 à 4^e par litre.

Les agents réducteurs la transforment en leucanine (hydrogène sulfuré, sulfures, acide sulfureux, protochlorure d'étain, etc.); les oxydants la détruisent.

On peut facilement substituer aux atomes d'hydrogène dans les groupes amidés, soit des radicaux alcooliques, méthyle, éthyle, amyle, benzyle, soit des radicaux aromatiques, phényle, crésyle, etc.; la monobromonaphthaline donne un violet; les benzines chlorobinitrée et chlorotrinitrée, la chlorodinitronaphthaline donnent des violets et des marrons (1).

L'acide nitreux la transforme en un dérivé diazoïque qui, par l'eau, fournit l'acide rosolique.

L'acétate de rosaniline est décoloré par le sucre; on ne connaît pas la nature des produits formés.

Le cyanure de potassium décolore les solutions aqueuses ou alcooliques de rosaniline, en laissant déposer après quelque temps un précipité blanc cristallin d'hydrocyanorosaniline $C^{10}H^{20}CyAz^2$, dont le chlorhydrate forme de gros cristaux monocliniques.

Sels de rosaniline. — La rosaniline forme des sels généralement monoacides; par un excès d'acide ils deviennent bruns et leur solubilité augmente beaucoup; on peut les obtenir cristallisés; ils sont alors triacides; l'eau les décompose. On peut quelquefois obtenir un chlorhydrate diacide en aiguilles bleu foncé.

Les sels monoacides sont seuls employés.

Chlorhydrate. — Tables rhombiques mordorées, de densité 1,22; il se dissout dans 410 p. d'eau froide et dans 80 à 100 p. d'eau bouillante; l'acide chlorhydrique dilué le dissout un peu plus; il est très soluble dans l'alcool, un peu moins dans l'alcool absolu; l'éther et la benzine ne le dissolvent pas.

Il se combine au chlorure de platine; la combinaison est incristallisable. Nous

(1) Nöting, *Soc. Ind. Mulhouse*, 1882, p. 94. Pour les obtenir, on chauffe 5 à 6 heures à 180-200°, molécules égales de rosaniline et, par exemple, de chlorodinitrobenzine avec un peu d'acide acétique. Le chlorhydrate et le sulfate de la base obtenue sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool; l'acétate se dissout assez bien dans l'eau. L'acide sulfurique charbonne le produit; mais la chlorhydrine sulfurique donne assez facilement un sulfodérivé soluble dans l'eau. La nuance obteue est grenat violacé tirant sur le marron. On ne peut obtenir que des produits monosubstitués. Ces produits ont déjà figuré à l'Exposition de 1878.

avons décrit le bichlorhydrate; le trichlorhydrate forme des aiguilles jaune brun, et donne un chloroplatinate incristallisable.

Bromhydrate. — Ressemble tout à fait au chlorhydrate, mais un peu moins soluble dans l'eau.

Iodhydrate. — Aiguilles vertes très peu solubles.

Nitrate. — Prismes mordorés.

Sulfate. — Cristaux mordorés, peu solubles dans l'eau froide (1 à 2^e par litre), plus solubles dans l'eau chaude (8^e environ), assez solubles dans l'alcool; l'acide sulfurique dilué le dissout facilement, mais le sulfate triacide cristallise mal.

Acéteate. — Forme de très beaux cristaux verts, solubles dans environ 68 p. d'eau, assez solubles dans l'alcool. L'acéteate triacide n'existe pas.

Formiate. — Ressemble à l'acétate.

Oxalate. — Ressemble au sulfate; à 100° il retient un équivalent d'eau, et a pour formule $C^{20}H^{19}Az^3 \cdot C^2H^2O^5 + H^2O$.

Picrate. — Belles aiguilles rouges très difficilement solubles dans l'eau.

Tannate. — Poudre rouge carmin, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acide acétique.

Chromate. — Précipité rouge brique, devenant vert et cristallin par l'eau bouillante.

Arséniate. — Petits tétraèdres vert brillant, à peu près aussi solubles dans l'eau que le chlorhydrate.

Phénate. — On n'a pas pu l'obtenir pur.

Sulfofuchsinate. — Le dérivé sulfoconjugué de la fuchsine donne avec la fuchsine un précipité cristallin insoluble dans l'eau (*observ. inéd.*). Il en est de même d'ailleurs de la plupart des couleurs acides, dérivés azoïques, acide rosolique, et même de l'orseille.

Dérivés acétylés. — En chauffant à 180° la fuchsine avec l'acétamide, on obtient un dérivé monoacétylé dont le chlorhydrate se dissout dans l'alcool en violet; la base, séparée par un alcali, est soluble en rouge dans l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone; l'amalgame de sodium donne un jaune dont le chlorhydrate est soluble en bleu céleste dans l'alcool.

En oxydant la triacétylleucaniline dans l'acide acétique cristallisable, on obtient une poudre rougeâtre qui est un dérivé tétracétylé.

Tétrabromorosaniline. — En traitant un sel de rosaniline par le brome, Caro a obtenu une tétrabromorosaniline, dont la base est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et cristallise de la benzine en prismes; ses sels sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool en violet.

Spectre d'absorption. — La fuchsine possède un spectre d'absorption caractéristique, située dans le vaste, et dont le maximum se trouve aux deux tiers de l'espace compris entre D et E, plus près de cette dernière raie; de là l'absorption décroît progressivement vers le violet.

Les acides dilués ne changent pas cet aspect. En solution dans l'alcool amylique, la bande est un peu plus rapprochée de D.

Préparation. — La rosaniline se prépare facilement dans les cours; dans un tube on mélange quelques grammes d'aniline, pure ou pour rouge, avec environ

autant de bichlorure d'étain; on chauffe un peu jusqu'à ce que la masse soit noire à reflets mordorés et on reprend par l'alcool, qui dissout la couleur rouge formée.

Essai de la fuchsine. — On dose l'eau hygroscopique, les cendres; on en dissout un peu dans l'eau, et on traite cette solution par l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfureux qui doit la décolorer complètement; une liqueur jaune indiquerait la présence de chrysaniline à rechercher par la soude et l'éther, qui prend une belle fluorescence verte.

L'arsenic se recherche par l'appareil de Marsh; pour le doser, on brûle la matière avec du carbonate de soude et du salpêtre et on pèse l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien, en calculant en acide arsénique.

Quelquefois la fuchsine est mélangée de sucre; on peut précipiter la fuchsine par l'acide picrique ou le tannin et enlever l'excès de celui-ci par l'acétate de plomb, puis examiner au polarimètre. Elle est plus souvent mélangée de dextrine, d'acétate de soude ou de sels minéraux, surtout de sulfate de magnésic.

Réaction. — Les sels de fuchsine se reconnaissent aux caractères suivants: précipitation par le tannin; coloration rouge passant au brun par un excès d'acide chlorhydrique et redevenant rouge par l'acétate de soude; coloration jaune par l'acide sulfurique concentré; décoloration par les alcalis, par l'acide sulfureux ou les agents réducteurs, par les oxydants.

PSEUDOROSANILINE

En chauffant l'aldéhyde métanitrobenzoïque avec l'aniline et le chlorure de zinc, on obtient un métanitrodiamidotriphénylethane fondant à 136° et se combinant avec la benzine en cristaux peu fusibles à 81°.

Par réduction avec l'acide chlorhydrique et la poudre de zinc, puis par précipitation par l'ammoniaque, on obtient une leucaniline métadipara, fusible à 150°, qui se combine à la benzine en cristaux fusibles à 145°, et qui est peu soluble dans l'éther, l'éther de pétrole, assez soluble dans l'alcool.

Cette pseudoleucaniline oxydée, donne une pseudorosaniline qui est une couleur violette, et qui se dissout facilement dans l'eau et l'alcool.

Cette même pseudoleucaniline, méthylée puis oxydée, donne des verts, ce qui montrerait que la pseudorosaniline appartient à la séric des verts malachite. En outre, l'action du chlorure de benzyle fournit des verts bleuâtres (V. brevet 37067, p. 434), qui deviennent plus jaunes avec l'augmentation du poids moléculaire.

Il existe encore un isomère de la pararosaniline, obtenu en condensant l'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec l'aniline et réduisant le dérivé nitré; le leucodérivé est un orthodiparamidotriphénylethane et fond à 165°; nous l'avons décrit plus haut. Par oxydation à l'acide arsénique, à 150°, on obtient une couleur brune, ce qui montre l'influence de la position para du groupe amidé pour la formation du rouge.

HOMOLOGUES DE LA ROSANILINE

D'après les théories de M. Fischer et les travaux qui en découlent, pour former de la rosaniline, il faut oxyder un mélange de bases renfermant un groupe

méthylque dans la position para vis-à-vis l'amidogène, et de bases dans lesquelles la place para vis-à-vis l'amidogène soit libre. Mais, dans cette seconde classe on a remarqué que si la base possède un groupe méthyle placé en méta vis-à-vis l'amidogène, la formation de fuchsines n'a pas lieu et on n'a que des couleurs grises; cette influence de la position méta ne s'obtient pas sur la première classe. On peut donc partager les monamines primaires aromatiques en trois séries :

1^e *Bases qui oxydées toutes seules par l'acide arsénique ne donnent pas de fuchsine, mais bien avec une base de la 2^e série : paratoluidine, paramido-métaxylène, paramidoorthoxylène, mésidine ou 1 amido 246 triméthylbenzine, 1 amido 234 triméthylbenzine, 1 amido 245 triméthylbenzine, 1 amido 345 triméthylbenzine, 1 amido 2346 tétraméthylbenzine, 1 amido 2345 tétraméthylbenzine, enfin l'amidopentaméthylbenzine ;*

2^e *Bases qui oxydées toutes seules par l'acide arsénique ne donnent pas de fuchsine, mais bien avec une base de la 4^e série : la place para vis-à-vis Az II² est libre, ainsi que les méta : aniline, orthotoluidine, orthoamido-métaxylène ;*

3^e *Bases qui ne donnent de fuchsine ni seules, ni avec les bases du 1^e ou 2^e groupe, dans lesquelles vis-à-vis Az II² le para est libre et un méta occupé par CH³ : métatoluidine, métamido-métaxylène, amidoparaxylène, orthoamido-orthoxylène (Az II² en 6, ClI³ en 1 et 2), 1 amido 236 triméthylbenzine, 1 amido 235 triméthylbenzine, 1 amido 2356 tétraméthylbenzine.*

Le nombre des rosanilines possibles est donc d'une cinquantaine, mais leur étude scientifique est encore tout à fait incomplète.

Nous ajouterons que, d'après Nöltting, si les bases du 3^e groupe ne fournissent pas de rosanilines, elles donnent, en se condensant avec le tétraméthyldiamido-benzhydrol des leucodérivés, qui, par oxydation au bioxyde de plomb ou au chloranile, se transforment en violets bleus du groupe rosanilique, et que leurs dérivés tertiaires, par exemple diméthylés, avec la tétraméthyldiamidobenzophénone et l'oxychlorure de phosphore, se transforment directement en bleus violacés.

On a obtenu des rouges en oxydant des mélanges d'aniline et de xylyline, de mésidine, de cumidine, par le bichlorure de mercure. (A.-W. Hofmann.)

Voici du reste ce que donnent les bases oxydées par l'acide arsénique (Monnet, Reverdin et Nöltting).

Aniline	violet (violaniline)
Toluidine ortho	rouge
— méta	brun
— para	brun jaune
Aniline et toluidine ortho	rouge
— — méta	violet
— — para	rouge (pararosaniline)
— — ortho et méta	rouge orange
— — ortho et para	rouge (rosaniline)
— — méta et para	rouge violacé gris
Toluidines ortho et méta	rouge violacé
— ortho et para	rouge
— méta et para	brun

Hemilian a obtenu un rouge en partant du benzhydrol condensé avec le xylène et nitré, puis réduit.

L'aldéhyde paranitrobenzoïque et l'orthotoluidine donnent un rouge un peu plus bleuâtre que la fuchsine, et qui paraît identique au rouge de toluène de Coupier, obtenu en traitant par le fer et l'acide chlorhydrique un mélange de nitrotoluène et de toluidine. Le mélange de 2 p. d'orthotoluidine et 1 p. paratoluidine, oxydés, fournit aussi ce rouge de Coupier, qui, d'après Rosensthiel, renfermerait 21 atomes de carbone ; le leuco dérivé fond à 137° et le carbure obtenu par l'acide nitreux, difficile à purifier, fond à 36-40° et bout à 360-363°.

En oxydant un mélange de 2 molécules d'orthotoluidine avec 1 molécule d' α -métaxylidine, on obtient un rouge violacé qui est un triamidotricrésylméthane. Son carbure, le tricrésylméthane, fond à 73° et bout à 377°.

Un autre rouge violacé a été obtenu avec 1 molécule d' α -métaxylidine et 2 molécules de γ -métaxylidine.

A mesure que croît la complication moléculaire, croissent la tendance à passer au violet, la solubilité du chlorhydrate dans l'eau et celle de la base dans l'éther; enfin la préparation des violets phényles devient de plus en plus difficile.

On a donné le nom de pararosatoluidine à une base violette dont le leucodérivé s'obtient en oxydant la paratoluidine par le ferricyanure et réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique; cette couleur se dissout en rouge pourpre dans l'acide sulfurique concentré et ne semble pas appartenir à la série du triphényl-méthane.

ROSANISIDINE

En condensant l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec l'orthoanisidine, et faisant cristalliser dans la benzine, on obtient des aiguilles jaunes d'or qui renferment de la benzine, et dont les sels sont bien définis ; le chlorhydrate est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ; le chloranile les transforme en un vert jaunâtre. Par réduction, on obtient un leucodérivé fusible à 182° qui par oxydation donne la rosanisidine, soluble en violet rouge dans l'eau et l'alcool avec une fluorescence bleuâtre.

Dans les mêmes conditions, la métanisidine donne un violet bleu.

SULFOFUCHSINE

La sulfofuchsine ou acide rosanilinesulfureux s'obtient en partant de la fuchsine, qu'on sulfoconjugue par divers procédés brevetés, décrits plus loin ; le produit commercial est généralement disulfoconjugué (quelquefois tri) ; c'est un sel acide de soude, qui forme une poudre à reflets verts, très soluble dans l'eau.

La couleur rouge de la solution est à peu près la même que celle de la fuchsine ; son spectre d'absorption est également voisin ; on peut différencier les couleurs de diverses manières :

Les acides font passer au jaune brun la fuchsine et ne changent pas la sulfofuchsine, les deux dissoutes dans l'eau.

L'ammoniaque décolore les deux solutions, mais la laine se teint en rouge dans celle de fuchsine et non dans celle de sulfofuchsine.

La fuchsine est enlevée par l'alcool amylique en liqueur alcaline, et cet alcool décanté se recoloré en rouge par l'acide acétique; c'est un excellent moyen de retrouver dans la sulfofuchsine la fuchsine inattaquée.

VIOLETS DE MÉTHYLE

Les violets de méthyle peuvent se préparer de trois manières :

Action de l'iодure de méthyle sur la rosaniline (violet Hofmann);

Oxydation de la méthylaniline (violet de Paris);

Condensation des amidobenzophénones méthylées avec les anilines méthylées.

Les uns sont des violets de rosaniline, les autres de pararosaniline; leur nuance varie du violet rouge au violet lumière ou bleuâtre.

Leur histoire chimique est à peine ébauchée; dans le peu d'indications que l'on trouve à ce sujet, il est encore difficile de s'orienter et de savoir à quelle série homologue on a affaire.

La monométhylrosaniline paraît se former par l'oxydation de la monométhylaniline et, probablement, elle est mélangée de diméthylrosaniline; Nöltig et Reverdin l'ont obtenue comme un violet rouge.

La rosaniline triméthylée a été obtenue par A.-W. Hofmann; son iodhydrate est très peu soluble dans l'eau; le chlorhydrate et l'acétate sont assez solubles. Le biiodhydrate est également à peine soluble.

La tétraméthylrosaniline donne également un iodhydrate peu soluble.

La tétraméthylpararosaniline à l'état de base se dépose de l'éther en petits cristaux incolores; ses sels sont violets. Son dérivé acétylé est vert et par l'acide chlorhydrique concentré régénère le violet.

La pentaméthylpararosaniline est un produit constituant du violet de méthyle; son chlorozincate cristallise en prismes dorés. Chauffé à l'ébullition avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude fondu, il donne un dérivé diacétylé vert jaunâtre instable, dont la formation peut servir à rechercher la présence du dérivé pentaméthylé dans les violets; le produit est repris par l'eau et une goutte est déposée sur du papier filtre; il est aisément observable l'aurore verte. Ce vert est décomposé par l'acide chlorhydrique en régénérant le violet.

L'hexaméthylpararosaniline à l'état de base fond à 190°; ses sels sont violet bleu; le chlorhydrate forme des cristaux à beaux reflets dorés; le chlorozincate cristallise en aiguilles ou en prismes; l'iodhydrate et le picrate sont peu solubles.

Parmi les marques de M. Monnet, par exemple, le RR correspond à la diméthylpararosaniline, le 3 B à la pararosaniline pentaméthylée, le 6 B à l'hexaméthylée, le 7 B à la diéthyltétraméthylée, le 8 B à l'hexéthylée.

Parmi les leucanilines correspondantes, on sait que la pentaméthylparaleucaniline fond à 115-116°, son dérivé monoacétylé à 142°, et l'hexaméthylparaleucaniline à 173°.

Réactions des violetts de méthyle.—La soude précipite la base en violet, qui paraît bleu avec le produit hexaméthylé ou 5 B; l'ammoniaque donne des précipités lilas.

L'acide chlorhydrique fait passer leur solution au bleu, puis au vert; celle du dérivé 5 B reste bleu; un excès d'acide rend la solution orange; l'acétate de soude rétablit le violet.

Le chlorure stanneux donne un précipité violacé; un excès décolorc le produit.

Le chlorure de chaux détruit la couleur.

La fabrication des violetts se fait presque exclusivement par la méthylaniline; nous exposons en détail plus loin le procédé aujourd'hui suivi, tel que le décrit Mühlhäuser (1).

Nous donnons plus loin les résumés des brevets qui sont relatifs à cette fabrication. Le brevet primitif, de Poirrier et Chappat, employait comme oxydants l'iode et le chlorate de potasse ou le bichlorure ou biiodure de mercure avec le chlorate, ou enfin le bichlorure d'étain, qui est encore un excellent moyen de préparer le violet dans son cours: on chauffe à 100° jusqu'à consistance pâteuse, le mélange à volumes égaux de chlorure stannique fumant et de diméthylaniline. On peut aussi se servir d'hexachlorure de benzinc. Dans les premiers temps, on mélangeait à la pelle, sur une aire, 100 p. de sable, 10 p. de diméthylaniline, 3 p. de nitrate de cuivre, 2 p. de sel dissous dans l'eau et 1 p. d'acide nitrique ou acétique; on en formait des pains qu'on mettait dans une étuve à 40° pendant 24 heures. On passait au moulin, on traitait par des solutions titrées de sulfure de sodium pour fixer le cuivre, on lavait à l'eau froide, puis on dissolvait la couleur dans l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique et on précipitait par le sel marin.

Bindschaedler et Busch ont indiqué la formule suivante :

Sulfate de cuivre dissous dans un peu d'eau	40%
Sel marin en poudre fine	200
Sable fin	100
Diméthylaniline	100
Acide acétique à 50 p. 100	40

Les pains sont chauffés 10 heures à 60°; on traite par 4.000^{lit} d'eau froide pour dissoudre le sel; on délaie ensuite dans 3.000^{lit} d'eau, on sature d'hydrogène sulfuré, puis on chauffe à l'ébullition. Le violet se dissout et on le précipite par le sel; le rendement est de 70-75 p. 100 du poids de diméthylaniline.

Le procédé actuel, tel que le décrit Mühlhäuser, consiste à mélanger du sel en grand excès (qui remplace le sable) avec du sulfate de cuivre, du phénol (2) et de la diméthylaniline, dans des cylindres munis d'agitateurs, au contact de l'air; on traite par l'eau et par la chaux, et le mélange de sulfate de chaux, d'oxyde de cuivre et de base de violet, qui reste insoluble, est saturé d'hydrogène sulfuré et épaisse par l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique; on précipite les violetts par le sel.

Les procédés de fabrication du violet peuvent se classer ainsi :

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. 264, p. 37.

(2) On ne connaît pas le rôle du phénol dans la réduction, toujours est-il qu'il augmente le rendement.

Oxydation de la méthylaniline :

- 1° Par les sels de cuivre, procédé que nous venons de décrire;
- 2° Par le sesquichlorure de carbone;
- 3° Par le chloranile et les quinones chlorées, brevets 8254, 11811;
- 4° Par la chloropicrine, brevet 12096;
- 5° Par le chlorure trichlorométhylsulfureux, brevet 14621.

Condensation de la méthylaniline et d'un résidu formique :

- 1° Par le gaz phosgène, brevets 26016, 29943;
- 2° Par les éthers formiques chlorés, brevets 28318, 29960, 29962, 34607;
- 3° Par l'acide formique, brevet 29964;
- 4° Par le perchlorométhylmercaptopan, brevet 32829.

5° Par l'éther orthoformique (Fischer et Körner, *Berichte*, XVII, 98), en présence de chlorure de zinc.

Condensation de dérivés nitrobenzoïques ou amidobenzoïques avec la diméthylaniline, brevets 14945, 16907, 34463.

Condensation des méthylamidobenzophénones ou de leurs dérivés avec l'aniline ou la méthylaniline, brevets 27032, 27789 (p. 368), 31321, 36818.

En ce qui concerne les procédés d'oxydation des méthylanilines, un travail de MM. P. Monnet, E. Nöltning et Reverdin (1), fixe les rôles de chacune des anilines ou toluidines méthylées dans la fabrication du violet. Voici le tableau qui résume leurs expériences :

	NUANCE DE LA MATIÈRE COLORANTE		RENDEMENT	SOLUBILITÉ dans l'eau
	extraite à l'eau	extraite à l'alcool		
Monométhylaniline	Violet rouge.	Violet rouge gris.	Faible.	Moins que le violet du méthyle.
Diméthylaniline	Violet.	Presque rien.	Maximum.	Complètement soluble.
Monométhylorthotoluidine .	Violet rouge.	Violet gris.	Assez fort.	Moins soluble que les précédents.
Diméthylorthotoluidine . .	Violet un peu plus bleu que le précédent.	Violet gris.	10 p. 100 environ.	Assez soluble.
Monométhylmétatoluidine .	Rien.	Brun.	Très faible.	Très peu soluble.
Diméthylmétatoluidine . .	Rien.	Brun grisâtre.	Très faible.	Idem.
Monométhylparatoluidine . .	Brun.	Brun jaunâtre.	Très faible.	Idem.
Diméthylparatoluidine . .	Brun.	Brun plus jaune que le précédent.	Très faible.	Idem.

Ces expériences ont été reprises par un élève de M. Nöltning, M. J. Brandt (2), qui a opéré en suivant les indications de Mühlhauser; 5^{gr} de sel finement pulvérisé, 0^{gr},25 de sulfate de cuivre, sont mélangés dans un vase à précipité avec 0^{gr},2 de phénol délayé dans quelques gouttes d'eau et 0^{gr},50 de la base à oxyder; on laisse le tout à l'étuve 3 à 4 heures; puis la masse est simplement pulvérisée

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1879, t. XXXI, p. 116.

(2) *Bull. soc. Ind.*, Mulhouse, et thèse de doctorat à Bâle, 1890.

et traitée par 100^{cc} d'alcool, on filtre et avec 1^{cc} de cette solution on teint une échevette de soie. Voici les nuances obtenues :

Monométhylaniline, méthylbenzylaniline, violet (pur),

Diméthylaniline, méthylpropyl et isopropylaniline, méthylisobutyl et pseudo-butyl (tertiaire) aniline, méthylisoamylaniline, violet,

Méthyléthylaniline, violet rouge,

Méthylallylaniline, coloration rouge soluble dans l'alcool;

Mono et diéthylaniline, mono et dipropyl et isopropylaniline, éthylisopropylaniline, monoisobutylaniline, éthylisobutylaniline, mono et éthylpseudo-butylaniline, éthylisoamylaniline, mono et éthyl benzylaniline, allylaniline, produits bruns solubles dans l'alcool;

Diisobutylaniline, coloration bleue insignifiante :

Dibenzylaniline, coloration vert bleu.

En présence d'aldéhyde formique, la diéthylaniline, la diisopropylaniline et la dibenzylaniline fournissent une couleur violette; on obtient aussi un peu de couleur avec l'alcool méthylique, susceptible de s'oxyder en aldéhyde; mais l'acide formique et la formanilide n'ont donné avec la diéthylaniline aucune couleur.

Il y a donc avantage à partir de la diméthylaniline aussi pure que possible.

La diméthylmétaphénétidine ou diméthylanilinemétaoxyéthylée, donne avec les chlorures de carbonyle et d'aluminium un beau bleu, dans les conditions où la diméthylaniline fournit le violet cristallisé; on peut en rapprocher ce fait que la fuchsine hexaoxyméthylée, dérivée de l'acide eupittonique, est un beau bleu. Par contre, elle ne fournit pas de couleur avec le chlorure de cuivre. La diméthylorthophénétidine donne un beau bleu par l'acide arsénique, mais n'engendre de couleur ni par le chlorure de cuivre, ni par le chlorure de carbonyle.

La diméthylorthoanisiline, avec les bases alkylées de dianidobenzophénone, fournit un beau bleu violet vif remarquablement soluble dans l'eau. La tétraméthylmétaphénylénediamine donne avec les mêmes bases un bleu violet noirâtre très soluble.

VIOLETS BENZYLÉS

La rosaniline traitée par le chlorure de benzyle fournit des violets bleuâtres; quand on traite le violet de méthyle par le chlorure de benzyle, celui-ci se substitue aux hydrogènes disponibles et donne des benzylméthylpararosanilines que l'on trouve dans le commerce, mélangés à l'hexaméthylpararosaniline inattaquée, sous le nom de violets de méthyle 5 B et 6 B, solubles dans l'eau; on les prépare en chauffant 6 à 8 heures à 80°, 2 p. de violet de méthyle, 2 p. d'alcool, 1 p. de chlorure de benzyle et assez de carbonate de soude pour rendre le mélange alcalin; on neutralise par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir, on filtre et on précipite le violet par le sel. Il est soluble dans l'eau et ne diffère que par sa nuance des violets de méthyle.

On obtient des composés analogues en condensant les alkylamidobenzophénones avec la dibenzylaniline ou des alkylbenzylanilines.

Un violet analysé par M. Hoffman se préparait, à Crefeld, en chauffant au bain-marie du chlorure de benzyle avec de l'iode de méthyle et une solution méthylique de rosaniline : il se séparait des aiguilles mordorées insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, et de la formule $C^{12}H^{10}Az^3I$, ce qui en ferait une méthyliodhydrate de tribenzylrosaniline.

VIOLETS DE ROSANILINE

Les iodures alcooliques réagissent sur la rosaniline en donnant des violets de moins en moins solubles dans l'eau à mesure que la molécule devient plus grosse ; ceux à l'iode d'éthyle ressemblent tout à fait à ceux de méthyle ; ceux d'amyle, de butyle, d'allyle sont peu solubles ; les iodhydrates de ces violets sont presque insolubles dans l'eau.

Le bromure d'éthylène donne également, avec la rosaniline, un violet qui n'a pas été étudié davantage.

La rosaniline et l'acide valérique, chauffés jusqu'à épaississement du mélange fournissent une couleur bleuâtre.

Le tannate de rosaniline chauffé avec l'alcool méthylique et l'acide nitrique ou chlorhydrique, donne des violets et des bleus.

SULFODÉRIVÉS DES VIOLETS

Les violets proprement dits sont très difficiles à sulfoconjuguier, cependant on a breveté ce mode de préparation direct ; il est plus avantageux de sulfoconjuguier le leucodérivé et de l'oxyder ensuite ; les violets benzylés sont plus faciles à traiter que ceux seulement méthylés. La fabrique badoise, qui a les brevets, met en vente les violets rouges 4 R S, acide diméthylrosanilinetrisulfureux, 5 R S, éthylrosanilinetrisulfureux, et violet acide 6 B, pentaméthylbenzylpararosanilinesulfureux.

Le caractère principal de ces violets, est de donner une solution à peu près incolore avec un excès d'alcali, et de rester violet avec un excès d'acide chlorhydrique, sauf avec le violet 6 B, qui devient jaune, et reste violet par les alcalis.

Leur préparation est expliquée dans les brevets.

VERTS DE MÉTHYLE

Le vert de méthyle est le produit d'addition de l'iode de méthyle avec l'hexaméthylpararosaniline ; les verts à l'iode sont des iodométhylates ou iodéthylates de rosanilines méthylées ou éthylées.

Nous indiquons plus loin les procédés de préparation des verts à l'iode, à la suite des violets Hofmann, et des verts de méthyle après le violet correspondant. Nous ajouterons que dans ce dernier procédé, basé sur l'action du chlorure de méthyle sur la base du violet, Nietzki a remarqué que l'emploi de l'autoclave est inutile ; il suffit de chauffer à 40° la solution de violet de méthyle dans l'alcool, d'y faire passer le courant de chlorure de méthyle en neutralisant peu à peu par

la soude, et de séparer ensuite le violet du vert par les méthodes habituelles après avoir distillé l'alcool.

Les travaux modernes n'ont pas contribué à élucider la formule des verts à l'iode et de méthyle et à établir leurs relations de composition et leurs caractères analytiques. Nous décrirons d'abord les caractères reconnus du vert à l'iode (1) :

La potasse en précipite une masse résineuse brune renfermant du chlore qui est éliminé par l'oxyde d'argent; on a alors d'après Fischer un méthylate de tétraméthylpararosaniline, incolore, très soluble dans l'eau et précipité par la potasse.

Le chlorhydrate forme une masse vitrueuse; le chloroplatinate, auquel M. Hofmann assigne la formule $C^{20}H^{16}Az^3(CH^3)^3, 2CH^3Cl, PtCl^4$, est un précipité brun. Le chlorozincate



cristallise en prismes ou en lamelles dorées, très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool amylique.

L'iodhydrate et le nitrate cristallisent également en prismes.

Le picrate forme des prismes mordorés peu solubles; l'acétate des aiguilles.

Le vert à l'iode ou au bromure d'éthyle est plus jaune que celui à l'iode de méthyle; le bromure d'amyle donne également un vert.

Les verts de méthyle se distinguent facilement des verts malachites par leur instabilité à chaud; la fibre de laine ou micuit de soie, teinte en vert, passe au violet à la température de 100 à 120° en perdant de l'iode de méthyle (ou du chlorure si la fibre est teinte avec le chlorozincate).

Le vert de méthyle ne se fixe bien que sur la soie, ce qui le distingue encore des verts du diamidotriphényméthane: la laine ne le fixe que soufrée.

Le vert de méthyle réagit sur la rosaniline en donnant du violet: cette action est plus rapide à chaud: en agitant ensuite cette solution avec l'alcool amylique, on enlève le violet et elle reste incolore; si l'action n'est pas complète, la solution reste verte et l'alcool amylique enlève le violet formé et la fuchsine inattaquée. (Willm et Girard.)

Les verts benzylés, préparés par les dérivés de pararosaniline, se laissent sulfoconjuguer; la maison Bayer met en vente un vert solide, paratétraméthylamido-métabenzylamidotriphénylecarbinol disulfoconjugué dans les groupes benzyliques, qui, à l'état de sel de soude, se dissout dans l'eau en bleu verdâtre passant au jaune par l'acide chlorhydrique et se décolorant par les alcalis.

En même temps que le vert à l'iode, on obtient un produit cristallisable en aiguilles incolores de l'eau chaude et dont le chloroplatinate est jaune clair, c'est un triméthyliodhydrate d'hexaméthylparaleucaniline.

VERT A L'ALDÉHYDE

Cette couleur n'offre plus qu'un intérêt historique; nous donnons, p. 418, le résumé du brevet qui en décrit le mode de formation. Le chlorozincate est peu

(1) Hofmann et Ch. Girard, *Berichte*, 1869, t. II, p. 440.

soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool surtout chargé d'acide sulfurique; le tannate est insoluble.

La formule n'est pas établie; il est probable qu'il renferme du soufre combiné.

Le bleu dont elle dérive, et qui se forme par la rosaniline et l'aldéhyde est tout à fait instable à la lumière.

BLEUS DE ROSANILINE

En faisant réagir l'aniline sur la rosaniline ou son acétate, on obtient :

La monophénylrosaniline ou violet rouge;

La diphenylrosaniline ou violet parme;

La triphénylrosaniline ou bleu de Lyon, le plus employé.

Nous donnons plus loin les modes de fabrication de ces couleurs et les brevets qui les ont protégées. Ces couleurs sont monoacides.

En remplaçant l'aniline par les toluidines, on obtient des bleus de même genre, un peu plus solubles, verdâtres pour le para, violacés pour l'ortho, et inférieurs aux violets phényles : leurs sels sont plus solubles et moins cristallisables que ceux de phénylrosaniline.

Les naphtylamines donnent aussi des bleus. En chauffant l'acétate de rosaniline avec l' α -naphtylamine, Ballo a obtenu un violet soluble dans l'alcool, qui se forme également avec la rosaniline et la bromonaphtaline ; sa solution alcoolique devient bleue, puis vert foncé par l'acide chlorhydrique ; la base isolée par la potasse et l'eau, est incolore et rougit à l'air.

La tri- β -naphtylrosaniline est un bleu : son sulfo donne des nuances plus rouges que celui de triphénylrosaniline.

Les rosanilines phényles sont insolubles dans l'eau et l'éther et solubles dans l'alcool surtout chaud ; leur solution alcoolique devient rose chair par la potasse et renferme alors la base, fusible à 100° et amorphe. Cette base se dissout également dans l'éther et la benzine avec une couleur rosée, et un courant d'acide chlorhydrique gazeux précipite le chlorhydrate de la base, tandis qu'une grande partie des impuretés reste soluble.

L'acide sulfurique dissout ces couleurs avec coloration jaune brun ; l'acide chlorhydrique donne également une solution brune qui revient au ton primitif par l'eau.

La rosaniline chauffée avec la paraphénylénediamine et ses homologues donne des bleus plus ou moins gris. (Brevet 36900, p. 433.)

On peut aussi préparer des bleus mixtes, alkylphényles.

L'éthylphénylrosaniline est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid.

Parmi les couleurs de mono ou diphenylrosaniline, on fabrique encore le violet Régina, obtenu dans la maison Broke, Simpson et Spiller en traitant l'acétate de rosaniline par les échappées de fuchsine ; c'est une rosaniline monophényle ou monoorthocrésylée. Ce produit, méthylé, fournit le pourpre de Spiller, qui est un violet de phénylméthylrosaniline, soluble à l'eau.

L'ortho-chloraniline chauffée avec la rosaniline et l'acide benzoïque, fournit la

trichlorotriphénylesrosaniline, poudre brune, soluble en rouge foncé dans l'alcool, dont le chlorhydrate est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et teint la soie de la nuance du violet de méthyle 5 B.

La métachloraniline donne un produit plus bleu, nuance du violet 6 B, et la parachloraniline un produit intermédiaire.

Pour l'emploi en teinture, on doit solubiliser ces couleurs par un traitement à l'acide sulfurique. On obtient, suivant la température et la durée de l'action, des dérivés mono, di ou trisulfococonjugués, dont les modes de fabrication seront décrits plus loin.

L'acide du bleu monosulfococonjugué ou alcalin pour laine est insoluble dans l'eau; son sel de soude se dissout en bleu dans 5 p. d'eau; il est précipité par le sel; le sel ammoniacal est soluble; les sels alcalinoterreux sont insolubles.

L'acide du bleu disulfococonjugué est peu soluble dans l'eau pure, insoluble dans l'eau acidulée, surtout avec l'acide sulfurique; ses sels alcalins sont solubles dans l'eau froide plus que ceux de l'acide monosulfococonjugué; les sels alcalinoterreux ou ceux des métaux lourds sont insolubles.

L'acide trisulfococonjugué est soluble dans l'eau pure ou acidulée et dans l'alcool; il est précipité par le sel marin. Les sels alcalins et alcalinoterreux sont très solubles.

On connaît encore un dérivé tétrasulfococonjugué soluble dans l'eau; ses sels deviennent rouges par un excès d'alcali; ils sont solubles dans l'eau (même ceux des métaux alcalinoterreux ou lourds, par exemple celui de plomb) et insolubles dans l'alcool : le sel d'argent se décompose à l'ébullition en formant miroir.

Leucodérivés. — La triphénylecaniline a été décrite par M. A.-W. Hofmann et obtenue par réduction de la solution alcoolique du bleu au moyen de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique; par l'eau on sépare un précipité blanc à peine cristallin de la base, qui ne se combine pas aux acides et s'oxyde facilement en leur présence en régénérant le bleu.

Son dérivé monosulfococonjugué s'obtient en traitant le bleu alcalin par un excès de sulfhydrate à 100%; l'acide se précipite par addition d'acide chlorhydrique en flocons blancs insolubles dans l'eau et les acides, solubles dans l'alcool et les alcalis, et régénérant facilement le bleu alcalin par les oxydants.

On connaît encore le leucodérivé du bleu tétrasulfococonjugué, obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque, et dont les propriétés sont tout à fait en rapport avec celles du bleu correspondant.

BLEUS DE PARAROSANILINE

On les obtient de trois manières :

1^o Par la diphenylamine condensée autour d'un noyau formique fourni par l'acide oxalique. (Girard et de Laire.) Meldola a obtenu la diphenylpararosaniline en oxydant à l'acide arsénique un mélange de paratoluidine et de diphenylamine.

La facilité avec laquelle les bleus de diphenylamine sont décomposés par le gaz chlorhydrique, les distingue complètement des bleus de rosaniline (Girard

et Willm), et semble même prouver à plusieurs chimistes que leur constitution n'est pas encore exactement connue.

2^e Par la pararosaniline, l'aniline pure et l'acide benzoïque;

3^e Par condensation d'aldéhyde nitro ou amidobenzoïque ou des amidobenzophénones phénylées avec la diphenylamine et ses dérivés, et traitements subséquents. Ainsi l'aldéhyde nitrobenzoïque et la diphenylamine donnent le diphenyldiamidonitrotriphenylmethane (brevet 16707, p. 432), et par réduction une diphenylparaleucaniline qu'on peut méthylér, éthyler ou phényler et oxyder ensuite.

Ces procédés sont décrits plus loin, sauf le deuxième qui est le même que celui du bleu de rosaniline; ajoutons que M. Nöltling a signalé pour leur préparation l'emploi de la naphtaline comme dissolvant, que l'on chasse ensuite par la vapeur d'eau; en présence du phénol comme dissolvant on n'a qu'un violet.

Le bleu de pararosaniline paraît aussi voisin que possible du bleu de rosaniline; tout au plus est-il verdâtre à la lumière artificielle, tandis que celui de rosaniline paraît violet, encore peut-on obtenir un pareil bleu de rosaniline en opérant la phénylation en présence d'acide benzoïque.

Les dérivés alkylés de la triphénylpararosaniline ne sont décrits que dans les brevets qui les protègent; ce sont de beaux bleus dont l'histoire chimique n'est pas faite, sauf pour le bleu de méthyldiphenylamine, qui sont un peu plus purs de nuance que ceux de diphenylamine.

Les dérivés sulfoconjugués des bleus de pararosaniline ressemblent en tous points à ceux de rosaniline.

La triphénylparaleucaniline ressemble aussi en tous points à la triphényleucaniline.

Mentionnons encore en passant les bleus de formo, d'acéto, de valérodiphénylamine, obtenus par l'acide oxalique et le dérivé substitué correspondant de la diphenylamine.

Breinl a obtenu par l'iodoforme et la diphenylamine un bleu probablement identique à la triphénylpararosaniline.

La tri-β-naphtylpararosaniline est un bleu.

En chauffant la triphénylamine avec l'oxychlorure de carbone à 180-200° pendant 4 heures, on obtient un produit bleu, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acétone, en bleu violet dans l'acide sulfurique concentré; le sulfate est insoluble dans l'eau.

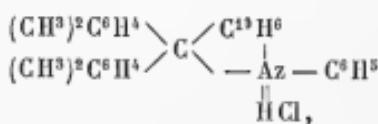
APPENDICE

GÉRANOSINE

Cette belle couleur non étudiée a été obtenue par Luthringer en faisant réagir sur 1 p. de rosaniline dissoute dans 1000 p. d'eau à 45°, 4 1/2 p. de bioxyde de baryum (fait probablement par le nitrate et contenant alors du nitrite) ou de strontium délayé dans 35 p. d'eau, puis 10 p. d'acide sulfurique. Le mélange devenu jaune puis incolore est filtré et chauffé à 100°; la couleur se développe peu à peu et peut être précipitée par le sel. Elle est soluble dans l'alcool; les acides l'avivent.

BLEU VICTORIA

La marque B de ce produit, qui se fabrique d'après les brevets 27789 et 29962, a pour formule :



et s'obtient en condensant la tétraméthyldiamidobenzophénone avec la phényl- α -naphthylamine.

La couleur est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et l'alcool; la solution bleue devient verte, puis brune par l'acide chlorhydrique; la solution sulfurique est orange et par l'eau passe au jaune, au vert et au bleu.

La soude donne un précipité rouge brun foncé de base, incristallisante, assez soluble dans l'alcool et la benzine et fusible à 95°.

La solution alcoolique de la couleur donne, avec le chlorure de platine, un chloroplatinate en fines aiguilles violettes, peu soluble dans l'alcool chaud, presque insoluble dans l'alcool froid, la benzine et l'éther.

Le picrate est bleu foncé, floconneux, insoluble dans l'alcool et l'éther.

La couleur, dissoute dans l'acide chlorhydrique et additionnée peu à peu de

poudre de zinc, se réduit ; dans le liquide brun clair se forme un précipité brun qu'on redissout par la chaleur ; on laisse refroidir et on ajoute de l'eau et de la soude en excès. Il se forme un précipité floconneux, bleu clair, de leucobase qu'on purifie par transformation en picrate et précipitation par l'ammoniaque. Elle est incristallisable, fusible à 125°, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud et l'éther. Son chloroplatinate est cristallin, bleu clair, assez soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans la benzine et l'éther. Le picrate cristallise en lamelles vertes, devenant vert foncé à l'air humide, assez soluble dans l'alcool chaud et la benzine, peu soluble dans l'éther.

La paracrésyl- α -naphtylamine donne dans les mêmes conditions le bleu de nuit, qui ressemble tout à fait au précédent, mais donne en teinture des nuances un peu plus verdâtres.

Avec la méthylphényl- α -naphtylamine on obtient le bleu Victoria 4 R, qui ne diffère du bleu Victoria B que par des nuances plus rouges en teinture. La base de la couleur, précipitée par le carbonate de soude, est incristallisable et fond à 77° ; elle est peu soluble dans la benzine et se dissout assez bien, dans l'alcool, en rouge.

Le chloroplatinate est cristallisé, peu soluble dans l'alcool froid, la benzine et l'éther.

Le picrate se précipite en fines aiguilles violet ou bleu foncé, assez solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'éther et la benzine quand on mélange des solutions alcooliques de couleur et d'acide picrique.

La leucobase, obtenue comme celle du bleu B., fond à 87° et est peu soluble dans la benzine même chaude ; son chloroplatinate est peu soluble dans l'alcool même chaud.

Cette couleur est généralement classée à la suite des dérivés du triphénylméthane, comme provenant du diphenyl- β -naphtylméthane : encore sa formule n'est-elle pas bien établie : il se pourrait que la soudure étant faite par le phényle, ce fut simplement une pararosaniline méthynaphtylée.

BRUN BISMARCK

Ce produit, qui a eu un certain succès en 1867, s'obtient en faisant réagir le chlorhydrate de rosaniline et l'aniline en autoclave vers 200°; c'est un brun marron, identique à celui que l'on peut retirer des résidus de fuchsine ; il se colore en jaune par les acides. Sa fabrication a été éphémère, aussi nous ne le citons qu'au point de vue historique.

On peut sans doute en rapprocher un brun obtenu par Wise en chauffant 1 p. de rosaniline avec 1 p. d'acide formique et 1/2 p. d'acétate de soude, vers 140°, jusqu'à ce que la masse soit devenue brun foncé et se dissolve dans l'alcool en rouge écarlate : on rajoute 3 p. d'aniline et on chauffe de nouveau. Sans aniline, on obtient à 248° un rouge orange, à 265° un jaune orange.

BREVETS SUR LA SÉRIE DE LA ROSANILINE

La rosaniline se forme dans de nombreuses réactions, et a été signalée plusieurs fois avant sa découverte industrielle; mais il n'en résulte pas moins que celui qui le premier a essayé en teinture la fuchsine et a breveté son application comme matière colorante est Verguin, qui a vendu son procédé à MM. Renard frères, de Lyon; ces fabricants ont pris un brevet le 8 avril 1859, sous le n° 40635. Ce brevet décrit la préparation de la fuchsine par l'aniline et le bichlorure d'étain, et se termine ainsi :

« Par cette description, nous entendons donc nous réservier la propriété :

1^e De la préparation de cette nouvelle matière colorante obtenue en faisant réagir sur l'aniline certains chlorures métalliques anhydres, et spécialement le bichlorure d'étain;

2^e De l'application de cette matière colorante à la coloration par teinture ou impression de toutes les substances textiles, soie, laine, coton et fil, et de plus, des peaux et des plumes ».

C'est ce dernier paragraphe qui, aux yeux de la loi, a valu à la maison Renard frères la propriété, tellement contestée, de la fuchsine en France; et les contestations étaient d'autant plus vives que, malgré le prix élevé de l'aniline, 40^{fr} le kilogramme en 1859, 20 à 25^{fr} en 1861, 10^{fr} en 1864, la fuchsine se vendait :

En 1861, 800^{fr} le kilogramme,

En 1862, 400^{fr} et 300^{fr},

En 1863, 300^{fr}, 225^{fr} et 150^{fr},

Et en 1864, 125^{fr},

le prix baissant avec celui de l'aniline et avec les progrès de la fabrication.

Cependant une lettre de M. Crace-Calvert, de 1863, revendique pour lui l'invention, faite en 1857, de couleurs rouges et violettes de l'aniline; ces couleurs auraient même été présentées dans une conférence du 17 février 1858 à la Société des arts de Londres; mais ce procédé n'ayant pas été rendu public, n'a pu prévaloir sur le brevet de Verguin.

On a également opposé un brevet fort vague de Roquencourt et Dorot, n° 38939 du 4^{er} décembre 1858, qui indique la production d'une couleur appelée l'aniline oxydée et produite par l'aniline et l'acide chromique; du reste en voici le texte :

« Des études suivies d'expériences nous ont fait reconnaître que l'on peut retirer du principe colorant de l'aniline une matière éminemment propre à la préparation des fibres et autres substances de toute espèce employées pour la fabrication des fleurs artificielles.

« Nous avons découvert et obtenu ce composé colorant en oxydant l'aniline par l'acide chromique; mais nous faisons observer que cette oxydation peut s'opérer à l'aide de tout autre agent oxydant ordinairement employé dans la chimie industrielle.

« L'aniline oxydée est donc une matière parfaitement applicable à la coloration

et à la fabrication des fleurs en général, et que nous signalons au commerce et à l'industrie en vue des services qu'elle est appelée à rendre. C'est pourquoi nous en faisons l'objet d'une demande spéciale de privilège exclusif d'exploitation.

« Nous réservons évidemment, non seulement tous les moyens d'obtenir ce nouveau produit chimique, mais aussi tous les procédés d'application et de coloration dont il est susceptible.

« Par exemple, nous pouvons charger préalablement d'aniline les fibres ou tissus qu'il s'agit de teindre, puis soumettre celle-ci, dans les pores même de ces substances textiles, à un procédé choisi d'oxydation. »

Suivant la composition de l'aniline, on peut obtenir toutes les nuances, violet, rouge, noir, et il n'y avait pas plus de motifs à l'opposer au brevet Renard, que, par exemple, au brevet Bobœuf ou Grawitz, pour le noir d'aniline.

Verguin était chimiste chez Renard frères, teinturiers à Lyon, et fabriquait chez eux le violet Perkin, la seule couleur d'aniline qui existât alors et ne se fabriquait qu'en Angleterre à ce moment : il essayait alors l'action de tous les réactifs sur l'aniline : ayant lu que le tétrachlorure de carbone donnait des colorations, et trouvant le prix de ce composé trop élevé, il eut l'idée d'essayer le bichlorure d'étain, et, trouvant le rouge, d'y tremper un mouchet de soie qui se trouvait là : la soie en sortit d'un rouge superbe : c'est ainsi que fut pris son brevet.

C'est donc le brevet Verguin-Renard qui est le point de départ de la fabrication française de la fuchsine. Ce procédé est abandonné et d'ailleurs n'a jamais bien réussi industriellement ; il a été remplacé six mois après par le procédé à l'acide arsénique ; mais il a valu à ses propriétaires le monopole de la fuchsine et de ses dérivés comme revendiquant l'application tinctoriale du produit.

La préparation de la fuchsine en petit, dans les cours, se fait facilement en chauffant dans un tube l'aniline avec du bichlorure d'étain anhydre, et par un hasard encore inexpliqué, la fuchsine est la seule couleur soluble dans l'eau qui se forme dans cette réaction.

Les additions de ce brevet indiquent encore le bichlorure d'étain hydraté, le sulfate stanneux, les sulfate, fluorure, bromure, iodure stannique, les sulfate et nitrate mercureux, les sulfate, nitrate, fluorure, bromure, chlorate, bromate, iodate mercurique, le nitrate d'argent, le chlorure titanique, les nitrates ferrique et uranique, le sesquichlorure de carbone, l'iodoforme ; enfin le brevet (5^e addition du 14 février 1860), revenant sur l'ensemble, ajoute :

« 1^e Que la matière colorante rouge est identique, quel que soit le procédé à l'aide duquel nous l'obtenons avec l'aniline ;

2^e Que la matière colorante rouge est accompagnée, dans la plupart des cas, si ce n'est dans tous, d'une matière colorante violette que nous sommes parvenus à isoler de celle-là ;

3^e Que la matière colorante rouge ou fuchsine est une base capable de former avec la plupart des acides des combinaisons salines dont les dissolutions dans des véhicules appropriés, sont, tantôt rouges, tantôt d'une nuance un peu violette ;

4^e Que l'acide chlorhydrique forme, en dissolvant la fuchsine, suivant la quantité d'acide employée, soit une dissolution rouge, soit une dissolution jaune ;

5^e Que l'acide sulfureux décolore peu à peu et complètement les dissolutions étendues de rouge d'aniline;

6^e Que la formule et l'équivalent de la base rouge sont représentés par $C^{24}H^{10}Az^2O^2$.

Le certificat se termine ainsi :

La fuchsine est donc un composé chimique défini, une base rouge, dont tous les sels à acides incolores, à l'état hydraté ou dissous, sont colorés en rouge ou en violet; la base hydratée est rouge; à l'état anhydre elle est d'un vert très beau, à reflet éclatant. Son équivalent, fixé par le chlorhydrate et le chloroplatinate, est représenté par la formule $C^{24}H^{10}Az^2O^2$, et par le nombre 198 ».

Le 30 avril 1859, sous le n° 1000, Gréville Williams prend un brevet anglais sur l'action du permanganate de potasse et l'aniline, qui donne un violet ou anilcine, et un rouge.

M. Price fait agir le peroxyde de plomb sur le sulfate d'aniline brut (brevet anglais 1238, du 25 avril 1859, et français 42827, du 12 novembre 1859) et suivant les proportions obtient la violine, la purpurine ou la roséine.

Le chlorure de soufre a été employé par Hameel.

Le nitrate mercureux et l'aniline ont été indiqués par M. Durand, le 23 octobre 1839, dans un pli cacheté déposé à la Société industrielle de Mulhouse et ouvert en mars 1860. Le nitrate mercureux est également employé par Gerber-Keller et Perkin; Hughes et Nicholson indiquent des méthodes analogues.

Six jours après, le 29 octobre 1839, MM. Gerber-Keller brevètent en France (n° 42624) et plus tard en Angleterre (n° 2746, du 3 décembre 1859) l'azaléine, produite en chanffant l'aniline commerciale avec :

Les sels formés par les oxacides de l'azote (acides azotique, hypoazotique, azoteux, etc.) et les oxydes métalliques ;

Les sels formés par les oxacides du soufre (acides sulfurique, sulfureux, etc.) et les oxydes métalliques ;

Les sels formés par les oxacides du chlore, de l'iode et du brome (acides perchlorique, chlorique, iodique et bromique) et les oxydes métalliques.

Une addition du 17 décembre y ajoute :

Les congénères de l'aniline, c'est-à-dire ceux qui, soumis aux mêmes réactions chimiques, produisent également les couleurs rouge, rose et marron, et qui font partie des groupes suivants : phénique, naphtalique, indigotique, salicique, la quinoléine avec ses dérivés de méthyle et d'éthyle, et tous les corps des divers groupes qui renferment 12 à 18 atomes de carbone; on y fait réagir :

1^e Les sels formés par les acides du phosphore et les oxydes métalliques;

2^e — les acides de l'arsenic —

3^e — l'acide chromique —

4^e — l'acide ferrique —

5^e — les acides de manganèse —

6^e — les acides de l'antimoine —

7^e Les oxydes métalliques enfin, susceptibles de produire les réactions ci-dessus indiquées, seuls ou en présence des acides organiques ou inorganiques;

8^e L'acide azotosulfurique et ses combinaisons avec les bases.

Enfin plus tard il brevète l'action de l'iode sur l'aniline.

Le 10 décembre 1859, un nommé Hiellmann ou Heilmann, qui ne serait autre que l'agent de M. Gerber-Keller, fait breveter l'acide arsénique.

Le même produit est breveté le 18 janvier 1860, sous le n° 126, par M. H. Medlock, qui cède son brevet à MM. Simpson, Marsh et Nicholson. Ce brevet a été annulé le 14 janvier 1863.

Le 26 janvier, c'est-à-dire huit jours après, Nicholson brevetait en Angleterre l'acide arsénique hydraté.

Le 24 janvier 1860, MM. Lauth et Depouilly brevetent en Angleterre (n° 176) l'oxydation par l'acide azotique.

MM. Ch. Girard et de Laire brevetent en France (n° 43809, du 6 février 1860) l'action des oxydes métalliques, surtout l'oxyde puce de plomb et le minium, sur l'aniline.

Le 26 mai 1860, sous le n° 44958, est pris le brevet de MM. Ch. Girard et de Laire (et M. Pelouze (1) qui, bien que n'étant pas en nom, était le principal intéressé du brevet), relatif à l'action de l'acide arsénique hydraté sur l'aniline. Si l'acide arsénique sec a déjà été breveté, l'emploi du même acide, à un état d'hydratation déterminé, constitue une invention nouvelle et non pas un simple perfectionnement, et c'est effectivement ce qui a été jugé par les tribunaux. Mais comme d'autre part le produit, la fuchsine, était la propriété de la maison Renard frères, en vertu du brevet Verguin, les inventeurs ont été forcés de céder leur brevet à cette maison, en avril 1861. Voici le texte de ce brevet :

« On introduit dans un appareil distillatoire 12 p. d'acide arsénique, 12 p. d'eau, et lorsque l'hydratation de l'acide est complète, on ajoute 10 p. d'aniline. On agite de manière à mélanger parfaitement. La masse devient homogène, pâteuse et presque solide.

« On chauffe alors à un feu très doux, de manière à éléver la température graduellement. La masse devient liquide. L'appareil distille de l'eau, et seulement une très petite quantité d'aniline, lorsque l'opération est bien conduite.

« A 120°, une grande partie de l'aniline est déjà transformée en matière colorante; il faut avoir soin de maintenir quelque temps la température à ce point; on continue ensuite à éléver la température, en ayant soin toutefois de ne jamais dépasser 160°.

« La durée d'une opération est de 4 à 5 heures. On obtient ainsi une masse parfaitement homogène, fluide au-dessous de 100°.

« Par le refroidissement, cette matière se solidifie et présente alors l'aspect d'une substance dure, cassante, et possédant les reflets cuivrés du bronze florentin. Cette matière est très soluble dans l'eau; elle lui communique une teinte rouge pur, sans mélange de violet, et d'une intensité si grande, que les dissolutions bouillantes et concentrées paraissent noires.

(1) M. Pelouze s'étant beaucoup occupé de l'importation en France de l'industrie de la benzine (benzine Collas à dégraisser) et de la nitrobenzine, le procédé Béchamp pour fabriquer l'aniline par le fer et l'acide acétique, paru en 1859, avait attiré son attention; il faisait essayer par son préparateur, Ch. Girard, et son élève, de Laire, l'utilisation de l'aniline : et le procédé à l'acide arsénique fut d'abord monté en Angleterre, dans une usine où M. Pelouze faisait fabriquer la nitrobenzine, à Brentford, près de Londres.

« On peut teindre directement avec cette matière sans inconvenient, car les tissus ne retiennent pas trace d'arsenic.

« On peut, du reste, débarrasser facilement cette matière de l'arsenic par l'un des procédés suivants :

« 1^o On pulvérise la matière brute, on la traite par l'acide chlorhydrique concentré, puis on étend d'eau. On sature la dissolution claire par un léger excès de soude; la matière colorante se précipite, tandis que l'arsenic reste dans l'alcali. On lave une ou deux fois à l'eau pure, et l'on n'a plus qu'à filtrer ou à décanter pour avoir la matière colorante tout à fait pure.

« 2^o La matière brute dissoute dans l'eau est traitée par la quantité de chaux éteinte correspondante à celle des composés arsénicaux qu'elle contient, plus un léger excès. La matière colorante est précipitée ainsi que les composés arsénicaux qui paraissent à l'état de sels calcaires iusolubles. On traite alors le précipité et la liqueur, sans rien séparer, par les acides carbonique, acétique ou tartrique, qui dissolvent la matière colorante et laissent l'arsenic insoluble.

« Enfin il existe d'autres procédés de purification plus ou moins avantageux, entre autres celui-ci, l'hydrogène sulfuré, mais qu'il n'est pas besoin de décrire.

« Par notre procédé l'aniline donne environ son poids de matière colorante.

« En résumé, l'invention que nous entendons breveter et pour laquelle nous demandons un privilège, consiste :

« Dans l'emploi, tout à fait nouveau industriellement, de l'acide arsénique pour transformer l'aniline en matière colorante. »

Ce procédé était le seul qui donnait des rendements réellement industriels, aussi pendant de longues années fut-il le seul suivi, jusqu'au moment où le procédé Coupiet permit de fabriquer la fuchsine sans arsenic et fut préféré par certains fabricants pour des raisons d'hygiène. M. Pelouze, désireux de monter une fabrication en France, et soucieux de la valeur du brevet Verguin, consulta là-dessus son ami M. Blanc, qui était l'avocat de la maison Renard frères; et c'est sur ses conseils que la fusion fut opérée et que fut fondée la Société Renard frères, Franc et C^e, qui exploita les brevets 4 ans; puis, traitant avec le Crédit lyonnais, forma la Société la Fuchsine, laquelle, deux ans plus tard, fit un semblant de liquidation, garda les usines et donna une licence des brevets à M. Poirrier, alors fabricant de fuchsine et couleurs dérivées, à Zurich, en Suisse.

Nous énumérons à la suite les brevets pour la fuchsine :

Brevet anglais 1307, du 20 mai 1860, de DALE et CARO. — Oxydation de l'aniline par le nitrate de plomb ou de baryte, de soude, etc.

Brevet français 44930, du 27 juin 1860, de MM. DEPOUILLY et LAUTH. — Oxydation de l'aniline par l'acide nitrique.

Brevet anglais 1945, du 11 août 1860. — Action du perchlorure d'antimoine sur l'aniline, action du chlorhydrate d'aniline et de l'oxyde d'antimoine, ou du peroxyde de bismuth, ou de l'oxyde stannique.

Brevet français 47004, du 10 octobre 1860, de MM. DUFOUR, DEPERDUSSIN et BOULOGNE. — Action du nitrate de cobalt sur l'aniline.

Brevet allemand, du 17 mars 1880, n° 12096, à SALZMANN et KRUGER. — Emploi de la chloropicrine (voir p. 375).

Brevet français 52223, du 10 décembre 1861, de CASTELHAZ et LAURENT. — Action de la limaille de fer et de l'acide chlorhydrique ou du zinc et de l'acide sulfurique sur la nitrobenzine. C'est le précurseur du procédé Couvier.

Brevet français 51962, du 18 décembre 1861, de DELVAUX. — Action de l'aniline sur le chlorhydrate d'aniline, ou oxydation à l'air du chlorhydrate d'aniline, ou du sulfate d'aniline, dilué avec du sable ou du peroxyde de manganèse, ou du minerai de fer.

Brevet 71106, du 5 avril 1866, de M. TH. COUPIER et certificat d'additions du 30 juillet 1866. — Ce brevet est relatif aux rouges de toluidine et de xylidine. Pour que ce brevet ne fût pas absorbé par le procédé Verguin il fallait démontrer que le produit n'était pas de la fuchsine. L'industrie commençait à séparer les différents alcaloïdes contenus dans les anilines brutes provenant du traitement des huiles de houille légères; depuis le 4 avril 1863, M. Couvier avait breveté son appareil à fractionner les carbures et obtenait la benzine et le toluène pur. Le brevet produit trois procédés :

1^e On chauffe l'arséniate de toluidine avec un excès d'acide arsénique hydraté et un peu moins d'acide chlorhydrique;

2^e On chauffe 3 à 4 heures à 180-200° un mélange de

Nitrotoluène	95 p.
Toluidine	67
Acide chlorhydrique	63
Péchlore de fer	7-8

3^e Le nitrotoluène et la toluidine sont remplacés par 105 p. de nitroxylène et 75 p. de xylidine.

BLEUS

Les bleus de rosaniline sont des rosanilines triphénylées, qui d'après la théorie devraient être homologues de l'azuline ou bleu préparé par l'acide rosolique et l'aniline, celle-ci devant être identique au bleu de diphenylamine, dérivé triphényle de la pararosaniline.

Les bleus furent trouvés peu après la fuchsine et par hasard, en mettant dans une opération de fuchsine quantité double d'aniline; ce qui, en outre, a favorisé leur développement, c'est que le procédé à l'acide arsénique fournissait l'acétate purifié et que l'on faisait réagir sur lui les échappées de fuchsine en attendant que l'on ait eu l'aniline pure qui ne date guère, en industrie, que de 1867.

Brevet français 45826, du 6 juillet 1860, de MM. CH. GIRARD et de LAIRE. — Le bleu se produit en chauffant l'acide arsénique avec l'aniline, en employant un excès d'acide; une addition indique les proportions les plus favorables de 1 d'acide pour 1 1/2 à 2 d'aniline.

Brevet français 48033, du 2 janvier 1861, de MM. CH. GIRARD et de LAIRE; brevet anglais 1857, du 24 juin 1862, de M. NICHOLSON. — Le bleu s'obtient en chauffant l'aniline avec le rouge d'aniline commercial, particulièrement l'acétate, vers 165°; on sépare les violets moins phényles.

On l'obtient également en chauffant à 160° l'aniline en excès avec les corps qui

produisent le rouge, bichlorure d'étain, sesquichlorure de carbone, acide arsénique.

Le brevet anglais indique la solubilisation à l'acide sulfurique, donnant des produits comparables au carmin d'indigo.

Bleu de Mulhouse. — Ce produit a été trouvé par MM. G. Schaeffer et Gros-Renaud, en chauffant la rosaniline avec la gomme-laque blanche et le carbonate de soude; sa formule est inconnue.

Bleu de Paris. — Ce bleu, soluble dans l'eau, se forme en chauffant à 180° pendant 30 heures, en tube scellé, 16^{er} d'aniline avec 9^{er} de bichlorure d'étain anhydre; il se forme en même temps un produit vert qui n'est pas précipité par le sel; le bleu précipité est lavé et mis à cristalliser dans l'alcool, il forme des aiguilles bleues brillantes rappelant le sulfate de cuivre ammoniacal. Ce bleu se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré; l'eau ramène la solution au bleu, l'acide chromique précipite le produit sans l'altérer, l'acide sulfureux n'a pas d'action, le chlore le détruit; il ne forme pas cuve.

Bleu d'aldéhyde. — L'aldéhyde réagit sur la rosaniline obtenue par l'aniline et l'acide nitrique (procédé Lauth) en donnant un violet, puis un bleu, soluble en jaune dans les acides et les alcalis.

A la fin de l'année 1862, M. Wanklyn indique l'emploi de l'acétate de soude ou de l'acide benzoïque dans la fabrication des bleus.

Brevet français 71114, du 5 avril 1866, de M. HOLLIDAY. — Action de la nitrobenzine sur son poids de chlorhydrate d'aniline à 227°.

Brevet français 70876, du 21 mars 1866, de MM. CH. GIRARD, DE LAIRE et CHAPOTEAUT. — Action du bichlorure de carbone à 140-180°, pendant 4 à 5 heures, sur la diphenylamine.

Brevet français du 18 décembre 1869, de MM. GIRARD et DE LAIRE. — Préparation des bases produites par l'introduction de noyaux aromatiques, benzyle, xylyle, sur les monamines secondaires, méthylaniline, méthyltoluidine, diphenylamine, dicrésylamine, et leur transformation en couleurs.

Brevet français 88713, de M. BARDY. — Matières colorantes extraites de la méthylidiphénylamine, base obtenue en faisant réagir l'alcool méthylique ou ses combinaisons sur la diphenylamine ou ses sels; on a des bleus ou violets par l'action de l'acide arsénique, des nitrates métalliques, des chlorures, bromures ou iodures, de l'iode, du chlorate de potasse, du sesquichlorure de carbone, du chloral, de l'acide picrique.

Voyez brevet allemand 14621, p. 375.

Brevet 100172, du 13 avril 1875, de E. WILLM et CH. GIRARD. — Sur les matières colorantes bleues dérivées des monamines tertiaires mixtes, en partant de la formodiphénylamine ou de l'acétodiphénylamine, qu'on chauffe une vingtaine d'heures à 110-120°, dans une cornue en fonte émaillée, avec de l'acide oxalique; on isole le bleu comme celui de rosaniline; on obtient les mêmes résultats en chauffant un mélange de diphenylamine, d'acide oxalique, d'acide acétique (pour le bleu d'acétodiphénylamine), de bisulfate alcalin et de sable.

Brevet allemand 8251, du 24 juin 1879, à l'USINE DE HÖCHST. — La méthylidiphénylamine est chauffée avec 1/2 p. de chloranile au bain-marie jusqu'à ce que

la masse soit visqueuse, puis à 120-130° jusqu'à ce qu'elle soit devenue friable après refroidissement. On enlève l'excès de base par l'acide chlorhydrique, on dissout la couleur dans l'alcool et on la précipite par l'eau.

VIOLETS

En dehors des violettes de phénylrosaniline, l'idée des violettes revient à Ém. Kopp, lequel a écrit que si l'on pouvait obtenir des rosanilines phénylées, on devrait aussi en faire d'éthylées ou méthylées. On avait essayé les violettes éthylées par l'iode d'éthyle, mais on n'obtenait que des violettes rouges et insolubles ; c'est M. Hofmann qui a trouvé les violettes méthylées ainsi que le moyen de les rendre solubles en se débarrassant de l'iode et les transformant en acétates.

Brevet 48033, du 2 janvier 1861, de MM. CH. GIRARD et de LAIRE. — Action de l'aniline sur la rosaniline ; par exemple, on chauffe 2^{1/2} de chlorhydrate de rosaniline avec 4 p. d'aniline à 150-160° pendant 4 heures dans une cornue de fer ; la masse fondue est versée dans une capsule émaillée et épaisse par l'acide chlorhydrique dilué ; il reste le violet ; c'est une rosaniline phénylée.

Brevet 55738, du 30 septembre 1862, de PIERRE CLAVEL. — Le violet de phénylrosaniline est rendu soluble par l'acide sulfurique.

Brevet anglais du 22 mai 1863 et français n° 59309, du 11 juillet 1863, de A. W. HOFMANN. — Violets d'éthylrosaniline obtenus en chauffant la rosaniline avec l'iode d'éthyle et l'alcool. On laisse refroidir et on dissout le produit sirupeux dans l'alcool ; on fait bouillir avec un alcali et on récupère l'iode dans la partie soluble, tandis que la base est redissoute dans un acide, par exemple, l'acide acétique. On peut remplacer l'iode d'éthyle par ceux de méthyle, d'amyle, de propyle, de capryle ou les bromures correspondants.

Brevet 64355, du 2 septembre 1864, de HUGO LEVINSTEIN. — Violet Dorothea par la rosaniline et le nitrate d'éthyle.

Brevet anglais, du 6 septembre 1864 et brevet français 64418, du 10 septembre 1864, de W. H. PERKIN. — Action sur la rosaniline de l'essence de térebinthine ou de lavande bromée en présence d'alcool à 150-160°.

Brevet 71970, du 16 juin 1866, de POIRRIER et CHAPPAT. — Violet de méthylaniline ou violet de Paris. — Action sur la diméthylaniline du bichlorure d'étain, du bichlorure ou biiodure de mercure, du chlorure d'iode, du chlorate de potasse.

Brevet 73925, du 1^{er} décembre 1866, de Ch. LAUTH. — Préparation du violet de Paris en employant comme oxydant l'acide chlorhydrique et le nitrate de cuivre ou l'acétate mercurique.

Brevet 71114, du 5 avril 1866, de HOLLIDAY. — Violet d'aniline par le chlorhydrate d'aniline et la nitrobenzine.

Brevet 75101, du 21 février 1867, de CH. GIRARD, de LAIRE et CHAPOTEAUT. — Extraction de la mauvaniline des résidus de fuchsine.

Brevet 75168, du 25 février 1867, de CH. GIRARD, de LAIRE et CHAPOTEAUT. — Préparation des dérivés alcooliques violettes de la mauvaniline.

Voyez aussi p. 366, le brevet 8251, et p. 272, le brevet 32829.

VERTS

En faisant les violettes, au début, par l'iode d'éthyle et la rosaniline, on mettait en liberté de l'acide iodhydrique qui réduisait la rosaniline (alors à 200 francs le kilogramme), et on ne pouvait faire que les produits mono ou diéthylés rouges, de là l'idée de la saturer au fur et à mesure par la soude, mais alors il restait des eaux mères bleues ; et en essayant des précipitations fractionnées par le chlorure de zinc, on est arrivé à séparer le violet restant et à isoler le vert formé ; il fut breveté par la Société *la Fuchsine* le 18 avril 1866.

Brevet 56109, du 28 octobre 1862, de Uszne. — Vert à l'aldéhyde préparé en faisant agir l'aldéhyde sur une solution de rosaniline renfermant un acide minéral ; au bout de 12 à 18 heures ; quand le bain donne une teinture d'un bleu verdâtre, on étend d'eau acidulée, on ajoute de l'hyposulfite de soude tout en maintenant l'excès d'acide, on chauffe à l'ébullition et on filtre bouillant. Le vert est d'autant plus jaune qu'on a employé plus d'hyposulfite.

Brevet 69848, du 28 décembre 1865, de M. Ch. Lauth. — On remplace l'hyposulfite par le foie de soufre.

Brevet 72880, du 14 avril 1866, de MM. Wanklyn et Paraf. — On chauffe la rosaniline avec de l'esprit-de-bois et de l'iode d'éthyle ou d'isopropyle en vase clos à 110-115° pendant 3 à 4 heures. On fait bouillir le produit avec de l'eau renfermant un peu de carbonate de soude qui dissout le vert et laisse le violet Hofmann, lequel est redissous dans l'acide acétique.

Brevet 72561, de MM. Poirrier et Chappat. — On obtient des verts en chauffant le violet de méthylaniline avec des iodures alcooliques, de l'alcool et de l'acide sulfurique.

NOUVEAUX PROCÉDÉS

Brevet allemand 16710, du 24 février 1881, de Otto Fischer, à Munich. — Procédé de préparation du triamidotriphénylméthane et de ses dérivés. On condense l'aldéhyde paramidobenzoïque et ses homologues avec les monamines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires.

L'aldéhyde paramidobenzoïque se prépare en dissolvant 10 p. d'aldéhyde paranitrobenzoïque dans 50 p. d'alcool avec 50 p. d'acide chlorhydrique et 12 p. de poudre de zinc à chaud ; on évapore au bain-marie après avoir distillé l'alcool et on ajoute 17 p. de chlorhydrate d'aniline et 10 p. de chlorure de zinc solide. La leucanine formée est extraite et oxydée d'après les méthodes du brevet 11412 (p. 367).

Avec les anilines méthylées ou benzylméthylées, on a les leucobases du violet.

Avec la diphenylamine, dicrosylamine et dérivés alcooliques, les leucobases des bleus.

Revendications. — Préparation de leucobases de la série rosanilique (dérivés du triamidotriphénylméthane) par condensation des monamines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires avec l'aldéhyde paramidobenzoïque.

Brevet allemand 16750, du 8 février 1881, de Otto Fischer, à Munich. — Procédé de préparation de couleurs de la série rosanilique par les nitroleucobases du triphénylméthane.

Le paranitrodiamidotriphénylméthane se transforme par réduction en leucanine; on obtient directement la rosaniline par l'action de certains sels qui agissent à la fois par réduction du groupe nitré et transport de l'oxygène sur le reste du méthane. On chauffe, par exemple, 1 p. de paranitrodiamidotriphénylméthane avec 2 p. de chlorure ferreux solide à 160-180° en remuant jusqu'à ce que l'on ait une masse fondue homogène et bronzée; on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique dilué et on extrait la fuchsine comme d'habitude.

Le chlorure stannieux donne aussi de bons résultats.

Revendications. — La transformation directe du paranitrodiamidotriphénylméthane et de ses homologues en rosaniline, en le chauffant avec des sels métalliques réducteurs.

Brevet 16766, du 31 décembre 1880, de Otto Fischer, à Munich. — Préparation de couleurs par l'aldéhyde paranitrobenzoïque.

Les sels d'aniline à acides volatils donnent avec l'aldéhyde paranitrobenzoïque un trinitrobenzylidènediamidotriphénylméthane qui ne se dédouble que par une longue ébullition avec les acides. Au contraire, les sels à acides peu volatils donnent le résultat cherché. Par exemple, 15 p. d'aldéhyde paranitrobenzoïque avec 30 p. de sulfate d'aniline ou 32 p. de mélange de sulfates d'aniline et d'orthotoluidine, chauffés au bain-marie avec 28-30 p. de chlorure de zinc, donnent le leuco-dérivé cherché.

Revendications. — Procédé pour préparer des combinaisons nitrées en chauffant l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec les sels que forment l'aniline ou l'orthotoluidine avec les acides peu volatils, par exemple, l'acide sulfurique, et avec un agent de condensation, par exemple, le chlorure de zinc.

Brevet 16105, du 20 avril 1881, de BINDSCHAEDLER et BUSCH, à Bâle. — Procédé de préparation des dérivés nitrés des couleurs qui sont obtenues par l'oxydation des produits de condensation de l'aldéhyde benzoïque avec les monamines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires.

Le brevet indique trois procédés :

1^o Dissoudre le nitrate de tétraméthyldiamidotriphénylecarbinol dans l'acide sulfurique concentré;

2^o Dissoudre le carbinol dans l'acide sulfurique et ajouter soit du salpêtre, soit du nitrate de méthyle;

3^o Dissoudre le carbinol dans l'acide sulfurique et mélanger encore l'acide nitrique et sulfurique.

On obtient ainsi le paranitrodiamidotriphénylecarbinol.

Revendications. — C'est le titre du brevet reproduit.

Brevet 17082, du 15 avril 1881, de BINDSCHAEDLER et BUSCH. — Procédé pour préparer les combinaisons paranitrées des leucobases formées par la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec les monamines aromatiques.

Ce brevet est à peu près calqué sur le précédent; le tétraméthyldiamidotriphénylméthane est nitré :

1^o En le mélangeant avec 1/3 d'acide nitrique à 65 p. 100, évaporant au bain-marie et dissolvant dans l'acide sulfurique;

2^o En dissolvant dans l'acide sulfurique et ajoutant de l'azotate de soude ou du nitrate de méthyle;

3^o Par le mélange nitrosulfurique.

Dans ces conditions, le diamidotriphénylméthane donne le dérivé nitré qui mène à la pararosaniline.

Revendications. — Reproduction du titre du brevet.

Brevet 23784, du 5 janvier 1883, de la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST.— Procédé de préparation des nitroleucobases du triphénylméthane, de ses homologues et d'hydrocarbures semblables.

Revendications. — 1^e Préparation de leucobases nitrées par l'aniline, la toluidine, xylidine, naphtylamine, méthylxylidine, diphenylamine, en traitant ces bases par le chlorobenzol, bromobenzol, paranitros, le diacétate de paranitrobenzylidène ou les éthers du glycol paranitrobenzylidénique, par exemple,



en présence des dissolvants : tels que ligroïne, benzine, alcool, etc. ;

2^e Préparation de leucobases nitrées par la paranitrobenzylidène-aniline, toluidine ou xylidine, en chauffant ces combinaisons avec les sels des bases mentionnées en 1^e en présence d'un dissolvant.

Nota. — Ces réactions s'effectuent au bain-marie avec réfrigérant ascendant.

Brevet 19484, du 3 janvier 1882, de la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST.— Procédé pour transformer la paraleucaniline en couleurs de la série rosanilique.

Revendications. — Préparation de couleurs de la série rosanilique par les sels de paraleucaniline, en chauffant ceux-ci avec les hydrates d'oxydes métalliques qui, comme les peroxydes de fer, de manganèse ou de cuivre, peuvent exercer une action oxydante.

Brevet 15120, du 26 janvier 1881, de PH. GREIFF, à Francfort, cédé à l'usine de Höchst.— Préparation de couleurs du groupe rosanilique par l'action du chlorure de nitrobenzyle sur les sels des amines aromatiques primaires en présence des agents oxydants.

Un équivalent de chlorure de nitrobenzyle est chauffé à 170-200° avec deux équivalents de sulfate d'aniline ou de toluidine, ou le mélange d'un équivalent de chaque, et un équivalent de perchlorure de fer ; on extrait la rosaniline comme d'habitude de la masse fondue.

Avec l'acide sulfanilique et ses homologues, on a des rosanilines sulfoconjuguées.

On peut aussi employer d'autres homologues de l'aniline ou d'autres sels que les sulfates ou enfin d'autres oxydants que le perchlorure de fer.

Revendications. — C'est le titre reproduit en y ajoutant le bromure de nitrobenzyle et les acides sulfoconjugués des amines.

Brevet 19304, du 3 février 1882, de PH. GREIFF, à Francfort.— Procédé de préparation de couleurs de la série rosanilique par l'action du chlorure de nitrobenzyle sur les sels des amines primaires aromatiques en présence des agents oxydants. — Addition au brevet 15120.

Revendications. — La préparation de couleurs du groupe rosanilique par l'action de nitrotoluène chloré ou bromé une ou plusieurs fois dans la chaîne latérale ou des alcools ou combinaisons étherées dérivant de ces chlorures ou bromures, sur l'aniline et la toluidine ou leurs sels, en présence de corps transportant l'oxygène, d'après la manière de la fusion de fuchsine (par le procédé Coupier).

Nota. — Le brevet explique que l'on peut parfaitement envisager comme oxydant le fer métallique qui se transforme sous l'influence des acides en sel ferreux ; celui-ci s'oxyde aux dépens du groupe nitré et joue alors le rôle de corps oxydant comme dans le procédé Coupier.

Brevet 24152, du 5 janvier 1883, de la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST.— Procédé de préparation du paranitrochlorobenzol.

Le paranitrotoluène pur, bien cristallisé, est chauffé au bain d'huile à 138° et soumis à un courant de chlore sec en élévant peu à peu la température à 160° jus-

qu'à ce que le poids absorbé soit conforme au calcul. On lave le produit à l'eau, puis au carbonate de soude, enfin à l'eau et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Revendications. — Préparation de paranitrochlorobenzol en traitant le paranitrotoluène par le chlore à 130-160°.

Brevet 41929, du 27 mars 1887, de H. BAUM, à Mannheim, cédé à F. Bayer et C° d'Eberfeld. — Procédé de préparation de pararosanilines par les bases paranitrobenzylées et les sels halogénés des bases aromatiques.

250^{kg} de paranitrobenzylaniline et 129^{kg} de chlorhydrate d'aniline sont bien mélangés à 25^{kg} de protochlorure de fer cristallisé ou dissous, et le mélange chauffé 6 heures à 125-130°, puis poussé un moment à 140°; une tête doit, après refroidissement, se briser avec facilité et se dissoudre dans l'alcool en rouge fuchsine. On dissout la masse dans 100 fois son poids d'eau avec 100^{kg} d'acide chlorhydrique, on précipite par 100^{kg} de sel une couleur bleu sale, on neutralise l'acide chlorhydrique et on précipite la pararosaniline.

On obtient des rosanilines homologues avec la paranitrobenzyltoluidine ou xylydine, ou en remplaçant le chlorhydrate d'aniline par ceux de toluidine ou de xylydine.

Revendications. — Le procédé décrit de préparation de pararosanilines et homologues, comme de leurs dérivés mono, di, tri, alkylées ou phénylées, par l'action de bases aromatiques paranitrobenzylées secondaires ou tertiaires à 120-150°, sur les bases primaires aromatiques ou leurs sels halogénés, sur les bases secondaires aromatiques ou sur les bases tertiaires aromatiques en présence de chlorure ferreux ou de composés ferreux (1).

Brevet 30357, du 21 février 1884, de E. ERLENMEYER, à Francfort. — Procédé de préparation de couleurs rouges, violettes et bleues de la série rosanilique par oxydation de certaines combinaisons des amines méthylées avec les amines primaires, secondaires et tertiaires aromatiques.

Ce brevet cite quatre exemples :

1^o 120 p. de diméthylaniline, 485 p. d'aniline et 920 p. d'acide arsénique à 75 p. 100, ou 123 p. de violet de méthyle, 501 p. d'aniline et 558 p. d'acide arsénique à 75 p. 100, sont peu à peu chauffés à 180° en agitant jusqu'à ce qu'une tête refroidie soit sèche et friable; on traite alors comme une fusion de fuchsine pour extraire la pararosaniline;

2^o 180 p. de diméthylaniline, 380 p. de chlorhydrate d'aniline, 555 p. de nitrobenzine et 15 p. de limaille de fer, ou 205 p. de violet de méthyle, 582 p. de chlorhydrate d'aniline, 555 p. de nitrobenzine et 15 p. de limaille de fer sont chauffés peu à peu à 180° en agitant jusqu'à ce qu'une tête refroidie soit friable. On termine comme plus haut;

3^o 80 p. de diméthylaniline, 170 p. de diphenylamine, 50 p. d'acide acétique à 50 p. 100, 100 p. de sulfate de cuivre et 2.500 p. de sel marin, sont bien mélangés et chauffés à 60-80° pendant 24 heures sur des plaques de tôle au contact de l'air; on traite par l'eau froide, on épouse le résidu par l'acide chlorhydrique à 20° B. qu'on précipite ensuite par l'eau; on obtient ainsi un violet bleu peu soluble et un violet rouge qui reste dissous; le restant est épousé par l'alcool et la couleur bleue est sulfoconjuguée;

4^o 170 p. de diphenylamine, 140 p. de méthylphénylenitrosamine, 150 p. de chlorure de zinc; ou bien 107 p. de monométhylaniline ou 70 p. de diméthylaniline, 200 p. de diphenylnitrosamine et 150 p. de chlorure de zinc, sont chauffés environ 12 heures à 100° en agitant fréquemment. Le produit est traité comme le précédent.

Revendications. — Procédé de préparation de couleurs rouges par oxydation de mélanges combinés de méthylamines ou de méthylanilines, ou de violet de méthyle

(1) Veuillez aussi p. 372, le brevet 27948.

ou de vert malachite, ou de leucodérivés de ces derniers avec l'aniline ou l'orthotoluidine, ou les deux ensemble ;

5^e Procédé de préparation de couleurs violettes et bleues par l'oxydation de mélanges combinés des amines méthylées indiquées en 1^e avec la diphenylamine, ou l' α -phénylnaphthylamine, ou l' α -dinaphthylamine, ou la méthyldiphénylamine, ou l'éthyldiphénylamine, ou la benzylidiphénylamine, comme par les mélanges combinés de méthylphénylnitrosamine avec la diméthylaniline, ou avec la diphenylamine, ou de diphenylnitrosamine avec la mono et la diméthylaniline.

Brevet 7991, du 21 décembre 1878, de ADOLphe HERRAN, à Paris et ALFRED CHAUDÉ, à Yerres. — Procédé de préparation de couleurs par l'action de la nitrobenzine ou du nitrotoluène sur des mélanges d'aniline ou de ses homologues et de chlorures doubles.

Ces chlorures doubles sont des combinaisons de perchlorures, par exemple, ceux d'aluminium, de chrome et de fer, ceux de titane et d'étain, le pentachlorure d'antimoine avec des chlorures divers ; le brevet cite :

Chlorure d'aluminium et de magnésium,	
—	et de manganèse,
—	et de zinc,
—	et de sodium,
—	et de calcium,
—	et de fer (proto),
Chlorure ferrosoferrique,	
—	manganosoferrique,
—	zincoferrique,
—	calciferrique.

On obtient, par exemple, un bleu en chauffant 2 p. d'aniline avec 1 à 1 1/5 p. de chlorure d'aluminium et de zinc vers le point d'ébullition de l'aniline, ajoutant 1 à 1 1/4 p. de nitrobenzine en chauffant encore 2 heures vers 150-180° ; on laisse refroidir, on dissout dans l'acide sulfurique et on précipite par l'eau.

On prépare des rouges et des gris avec 2 p. de toluidine commerciale et 1 à 1 1/2 p. de chlorure d'aluminium et de zinc ; on chauffe au point d'ébullition de la toluidine et on ajoute 1 1/4 p. de nitrobenzine ou 1 1/2 p. de nitrotoluène, on chauffe vers 180°, il se forme un mélange de rouge et de gris qu'on sépare par l'eau ; celle-ci laisse le gris (probablement induline) qu'on rend soluble par l'acide sulfurique.

Revendications. — Le traitement de l'aniline ou de ses homologues, ou du mélange de ces corps, par les chlorures doubles métalliques, transformation des chlorures de métylaniline ainsi formés par traitement à la nitrobenzine ou ses homologues à haute température en couleurs rouges, violettes et grises, dont la séparation peut être effectuée de la manière indiquée.

Brevet 40340, du 7 novembre 1886, à F. STOLZ, à Munich, cédé à la fabrique badoise. — Procédé de préparation des couleurs du groupe rosanilique par condensation de l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec les hydrocarbures.

Revendications. — 1^e Préparation de monoparanitrotriphenylméthane et de ses homologues par condensation de l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec la benzine, le toluène et le xylène, au moyen de l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire on a une douce chaleur ;

2^e Transformation du monoparanitrotriphenylméthane par nitration en triparanitrotriphenylméthane, comme des homologues du premier obtenus par le toluène et le xylène en dérivés trinitrés de triphénylméthane.

Brevet français 55331, du 26 avril 1890, et allemand 85331, du 30 avril 1890, à la SOCIÉTÉ DE SAINT-DENIS. — Préparation de matières colorantes nitrées.

Le violet de diméthylaniline cristallisé est dissous dans l'acide sulfurique à 66°, refroidi à 0° et additionné d'acide nitrique et sulfurique refroidis ; après quelques heures de repos, on coule dans l'eau, on précipite la base colorée par le carbonate de soude ou de magnésie, on la recueille sur un filtre et on la transforme en chlorhydrate qu'on évapore à sec. C'est une poudre à reflets mordorés, assez soluble dans l'eau, et teignant en violet bleu.

On peut aussi nitrer les violets benzylés, la rosaniline ou le bleu de méthylène ; la rosaniline donne un grenat, le bleu un vert bleuâtre.

Les proportions sont : 40^{kg},750 de violet cristallisé ou 39^{kg} à 39^{kg},500 de violet ordinaire, ou 37^{kg},500 de base de violet, ou 32^{kg} de rosaniline, ou 31^{kg},950 de bleu de méthylène ; 250^{kg} d'acide sulfurique à 66° et un mélange de 10^{kg} d'acide nitrique à 63 p. 100, et 20 à 30^{kg} acide sulfurique à 66°, refroidis ; on coule dans 4.000^{lit}d'eau.

Avec le double d'acide nitrique, les nuances diffèrent peu de celles qui sont indiquées.

Ces couleurs offrent l'avantage de ne pas salir les blancs quand on y passe des tissus de coton imprimés en mordants au tannin.

SULFODÉRIVÉS DE ROSANILINE

Brevet 2096, du 16 décembre 1877, de la FABRIQUE RADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé de préparation des sulfoconjugués de la rosaniline, du violet de méthyle, et couleurs analogues, et transformation de ces couleurs en dérivés substitués.

Pour préparer par exemple le sulfo de fuchsine, on introduit peu à peu et en agitant vivement 10^{kg} de rosaniline séchée à 110° dans 40^{kg} d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride, en maintenant la température entre 120-170°. Quand la masse, dissoute dans l'eau ne précipite plus par les alcalis, on verse le tout dans l'eau, on sature par un excès de lait de chaux, on filtre, on traite par le carbonate de soude, et on évapore à sec. On obtient ainsi le sel neutre de soude, qui est déliquescents. Il vaut mieux ajouter à sa solution assez d'acide chlorhydrique pour le transformer en sel acide, qu'on livre après évaporation à sec.

En traitant de même le mélange brut de couleurs obtenues dans la fusion de la fuchsine, on obtient un produit mixte susceptible de remplacer l'orseille.

Le violet de méthyle est traité de même mais entre 100-120°, et en évitant avec soin un excès d'alcali : les violets benzylés sont travaillés de même.

On obtient facilement les dérivés substitués du sulfo de fuchsine par l'action des éthers haloïdes des alcools gras et aromatiques, par exemple de méthyle, d'éthyle, de benzyle ou de xylyle, en présence d'alcool et d'un peu de soude et en munissant l'appareil d'un réfrigérant ascendant ; on neutralise ensuite par l'acide chlorhydrique, on distille l'alcool, on précipite l'iode par l'acide sulfureux et un sel de cuivre, puis l'excès de cuivre par le carbonate de soude. Enfin, on acidule par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec.

Revendications. — 1^o La transformation des couleurs basiques citées plus haut, de la fabrication de la fuchsine ou du violet de méthyle, en sulfodérivés ou leurs sels ;

2^o La transformation des sulfodérivés précédents en produits substitués en les traitant par les combinaisons haloïdes des radicaux alcooliques gras ou aromatiques.

Brevet 8764, du 1^{er} mars 1879, de E. JACOBSEN, à Berlin, propriété de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation des acides sulfoconjugués de la rosaniline, des couleurs qui en dérivent, de l'alizarine et de la purpurine par l'action de la monochlorhydrine sulfurique SO_3ClH , sur les combinaisons citées.

On mélange équivalents égaux de chlorhydrine sulfurique et de base de rosaniline ou de ses dérivés substitués ou de leurs chlorures, ou bien d'alizarine ou de purpurine dans un appareil muni d'un agitateur et d'un tube de dégagement. Il n'est

nécessaire de chauffer un peu que pour l'alizarine et la purpurine. On verse ensuite dans de l'eau froide, on sature par un lait de chaux, on filtre et on finit comme d'habitude.

Revendications. — L'emploi de la monochlorhydrine sulfurique pour la préparation des sulfoconjugués de la rosaniline, de l'éthyl et méthylrosaniline, de la phénylesrosaniline, comme de l'alizarine et de la purpurine, tel qu'il est décrit.

Nota. — Le chlorhydrine sulfurique SO_2ClOH s'obtient pratiquement en saturant de gaz chlorhydrique l'acide sulfurique fumant à 45 p. 100; on peut l'isoler par distillation (elle bout à 152°), mais on l'emploie telle quelle mélangée d'acide sulfurique :



Brevet 19721, du 30 novembre 1881, de KALLE ET C^{ie}, à Biebrich. — Procédé de préparation des acides sulfoconjugués des rosanilines, de l'antraquinone, d'alizarine, d'amidoazobenzol, etc., par l'emploi d'acide sulfurique hydraté et d'acide métaphosphorique.

Le mélange d'acides sulfurique et métaphosphorique se comporte à peu près comme un acide sulfurique à 25 p. 100 d'anhydrides, mais il offre ces avantages qu'il ne fume pas à l'air, qu'il ne perd aucun produit volatil avant 280°, et qu'on peut régénérer l'acide métaphosphorique.

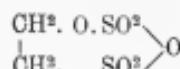
On dissout, par exemple, à chaud 3 p. d'acide métaphosphorique aussi exempt d'eau que possible, dans 7 p. d'acide sulfurique monohydraté, et on ajoute peu à peu 2 p. de sulfate ou chlorhydrate de rosaniline : la meilleure température est celle de 120-130°. On peut employer la rosaniline impure, cerise, grenat, etc. Quand tout se dissout dans les alcalis, on verse dans l'eau, on sature par la chaux, on filtre, on traite le liquide comme d'habitude, et dans le précipité calcaire on extrait l'acide phosphorique par une addition calculée d'acide sulfurique. On évapore à sec et on calcine pour régénérer l'acide métaphosphorique.

Revendications. — 1^o Dans le procédé réservé dans le brevet 2096, l'introduction de l'acide métaphosphorique dans le mélange sulfurique dans le but de former de l'acide sulfurique concentré pendant la réaction ;

2^o Dans la préparation des acides sulfoconjugués qui ne tombent pas sous le coup du brevet spécifié en 1^o, l'emploi de l'acide sulfurique hydraté en combinaison avec l'acide métaphosphorique.

Brevet 19847, du 16 août 1881, de K. OEHLER, à Offenbach. — Procédé de préparation des acides sulfoconjugués par l'action de l'anhydride ou de la chlorhydrine éthionique sur les couleurs de la rosaniline.

L'auteur appelle anhydride éthionique, le produit de combinaison directe de l'éthylène



avec l'anhydride sulfurique et chlorhydrine éthionique un produit $\text{C}^{\oplus}\text{H}^{\oplus} <\!\!> \text{SO}^{\ominus}\text{H} \text{Cl}^{\ominus}$ qui se forme par l'action du chlorure d'éthyle sur l'anhydride sulfurique lorsqu'on ne modère pas la réaction en refroidissant, et qui cristallise en fines aiguilles blanches. On chauffe ces produits à 100° avec la base jusqu'à transformation complète et on finit comme d'habitude.

Revendications. — Préparation de sulfoconjugués de la rosaniline et des couleurs qui en dérivent, par l'action de l'anhydride ou de la chlorhydrine de l'acide éthionique.

Brevet 19715, du 8 septembre 1881, de KALLE ET C^{ie}, à Biebrich. — Procédé de préparation des acides rosanilinesulfureux.

La rosaniline forme des sels monoacides de préférence, mais aussi diacides et triacides. On la traite par un excès d'acide sulfurique dilué, on évapore à sec sur du sable, et on chauffe la masse pulvérisée à 180-200° dans un vase muni d'un agitateur, et de préférence dans un courant de gaz inerte. On termine comme d'habitude.

Revendications. — Préparation d'acides sulfoconjugués de rosaniline en chauffant les sulfates acides de rosaniline.

Brevet pérимé, du 25 décembre 1884, à ROBERT HENRIQUES, de Berlin. — Préparation d'acides polysulfococonjugués de la leucaniline, de la paraleucaniline et des leucobases de la cuite de fuchsine, et leur transformation en sulfodérivés correspondants des bases rosaniliques.

La leucaniline qui se forme en grande quantité dans la préparation de la fuchsine est chauffée 9 à 12 heures à 160-170° avec 6 fois son poids d'acide sulfurique fumant à 50 p. 100 d'anhydride ; de temps en temps on soumet une tôle à l'action des oxydants. Quand la quantité de couleur formée ne se développe plus, on dilue d'eau et on ajoute du chromate de potasse en quantité égale à la leucaniline ; on termine l'oxydation à l'ébullition, on sature par un lait de chaux, on filtre, on concentre, on transforme en sel de soude qu'on évapore à sec ; on obtient un produit du genre de la sulfovuchsine.

On peut remplacer l'acide sulfurique fumant par la chlorhydrine sulfurique, le mélange d'acide sulfurique et métaphosphorique, etc.

Revendications. — 1^e Préparation d'acide polysulfureux, et plus spécialement trisulfureux des leucanilines de la cuite de fuchsine ;

2^e Transformation des acides polysulfureux de leucaniline en oxydes colorants du groupe de la rosaniline ;

3^e Préparation des acides sulfoconjugués colorants du groupe de la rosaniline par l'addition d'agents oxydants aux mélanges de sulfoconjugaaison, c'est-à-dire par la combinaison des opérations 1 et 2.

Voyez aussi p. 365, le brevet 23775 pour les pyrosulfates, et le brevet 11412, p. 367.

VIOLETS DE ROSANILINE

Voyez aussi brevets 8251, 27789, 14721, 16707, 12096.

Brevet 11811, du 12 novembre 1879, de la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. — Perfectionnements dans la fabrication de couleurs à l'acide des quinones chlorées.

Les couleurs obtenues d'après le brevet 8251, par l'action du chloranile sur la diméthylaniline, ne sont solubles que dans l'alcool. Pour les rendre solubles dans l'eau, on traite la masse par la soude bouillante, on lave, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite par le sel.

Revendications. — Le perfectionnement décrit dans la fabrication de couleurs à l'acide des quinones chlorées, par lequel les couleurs violettes, obtenues par les monamines mono et diméthylées ou éthylées, sont obtenues non comme solubles à l'alcool, mais comme solubles à l'eau.

Brevet 26016, du 21 août 1883, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé de préparation de couleurs violettes par l'action du gaz chloroxycarbonique (phosgène) sur les amines aromatiques tertiaires en présence de chlorure d'aluminium ou d'agents de condensation analogue.

Le gaz phosgène peut s'employer liquide, gazeux ou dissous dans la benzine : on en emploie environ 6% pour 40% de diméthylaniline et 10% de chlorure d'aluminium. Il faut remuer constamment et empêcher la température de s'élever notablement au-dessus de 30°.

Revendications. — Procédé de préparation de couleurs violettes par l'action du

gaz chloroxycarbonique, en présence du chlorure d'aluminium, sur la diméthylaniline, la méthyléthylaniline et la diéthylaniline.

Brevet 29943, du 10 juillet 1884, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Perfectionnements dans le procédé protégé par le brevet 26016 pour la préparation de couleurs violettes par l'action du gaz chloroxycarbonique (phosgène) sur les monamines aromatiques tertiaires en présence de chlorure d'aluminium ou d'agents de condensation agissant de même.

Dans 100^{kg} de diméthylaniline, on dissout 18 à 20^{kg} de gaz phosgène, vers 20° de température; au bout de 24 heures, on ajoute 50^{kg} de diméthylaniline et 30^{kg} de chlorure de zinc finement pulvérisé. On chauffe vers 40-50° en remuant, et on fait encore arriver 20^{kg} de gaz phosgène, puis on chauffe encore 6 heures à 50°. La masse fondue est traitée comme d'habitude.

Revendications. — Procédé de préparation de couleurs violettes par l'action du gaz phosgène en présence de chlorure de zinc sur la diméthylaniline, la méthyléthylaniline et la diéthylaniline.

Brevet 34463, du 24 juillet 1884, de la FARRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation de couleurs bleues et violettes du groupe rosanilique.

Le brevet cite les exemples suivants :

Chlorhydrate de pentaméthylmonophénylrosaniline. — On chauffe 5^{kg} d'acide méthylphénylamidoobenzoyque avec 4^{kg},6 de perchlorure de phosphore. Après réaction, on ajoute 15^{kg} de diméthylaniline et 5^{kg} de chlorure d'aluminium et on chauffe pour terminer la combinaison : on dissout dans l'eau et on précipite la couleur par le sel.

Chlorhydrate de tétraméthyldiphénylrosaniline. — On chauffe 5^{kg} d'acide diméthylamidoobenzoyque avec 4^{kg},9 de perchlorure de phosphore, puis on ajoute 15^{kg} de méthylidiphénylamine et 5^{kg} de chlorure d'aluminium. On traite comme plus haut.

Chlorhydrate de triméthyltriphenylrosaniline. — 5^{kg} d'acide méthylphénylamidoobenzoyque, 4^{kg},6 de perchlorure de phosphore, puis 16^{kg} de méthylidiphénylamine et 5^{kg} de chlorure d'aluminium.

On peut aussi l'obtenir en mélangeant 5^{kg} de méthylidiphénylamine avec 1^{kg},25 de chlorure d'aluminium et y faisant passer 600^{gr} de gaz phosgène.

Revendications. — Préparation de couleurs violettes et bleues par condensation des dérivés tertiaires méthylés, éthylés, butylés, amylés et benzylés de l'aniline, de l'orthotoluidine, de l'orthoanisidine, de l'orthonaphthylamine, de la diphenylamine, de l'α-dinaphthylamine, de la phényl-α-naphtylamine, de la phényl-β-naphtylamine et de la métaphénylénediamine, avec les chlorures acides dérivés de ces amines tertiaires par l'action du gaz phosgène, par échange d'un atome d'hydrogène contre COCl, en présence d'agents de condensation : chlorure de zinc, chlorure d'aluminium, perchlorure de fer, oxychlorure de carbone et combinaisons halogénées ou oxyhalogénées du phosphore. Sont exceptées les couleurs qui sont formées par la condensation du chlorure de diméthylamidoobenzoyle avec la diméthylaniline, du chlorure d'éthylméthylamidoobenzoyle avec l'éthylméthylaniline et du chlorure de diéthylamidoobenzoyle avec la diéthylaniline.

Brevet 31321, du 21 août 1884, dépendant en partie du brevet 27789, de EWERT ET PICK, à Berlin. — Procédé de préparation de couleurs par condensation de diamidoobenzophénones dialkylées avec les phénols et transformation de ces couleurs en couleurs basiques pures :

A. 20^{kg} de chlorure de tétraméthyldiamidoobenzophénone sont chauffés 12 heures à 100° avec 6^{kg} de phénol et 10^{kg} de chlorure de zinc finement pulvérisé.

La masse est lavée à l'eau froide, dissoute dans l'eau chaude, précipitée par le sel, et dissoute dans l'alcool : on précipite le zinc par le carbonate de soude, on dis-

tille l'alcool et on précipite par le sel. On a ainsi un produit soluble dans l'ammoniaque alcoolique en rouge et qui teint les fibres en rouge violacé.

Le chlorhydrate de tétréthyldiamidobenzophénone et la résorcine donnent un violet : la solution aqueuse violette a un dichroïsme rouge.

La tétraméthyldiamidobenzophénone et le β -naphthol donnent un bleu peu soluble dans l'eau froide ; avec l' α -naphthol, un bleu pur.

B. Ces produits peuvent être sulfoconjugués par les moyens connus, chlorhydrine sulfurique, anhydride éthionique, acide chloréthylsulfureux, acide sulfurique et bisulfate ou pyrophosphate, pour en obtenir des produits mono ou polysulfoconjugués.

C. Le produit obtenu par le phénol, chauffé avec l'ammoniaque alcoolique, donne un violet rouge ; avec l' α -naphthylamine et le chlorure de zinc, il donne un bleu pur. Le sel de soude ou son produit sulfoconjugué, chauffé à 180-200° avec l'aniline et l'acide benzoïque, donne un bleu à pointe de violet. On peut ainsi faire réagir toutes les amines grasses et aromatiques.

D. On peut sulfoconjuger les produits obtenus.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation de couleurs par l'action du chlorure de diamidobenzophénone tétralkyle sur les phénols indiqués en A (dépendant du brevet 27789, p. 368) ;

2^e Procédé de préparation de couleurs par condensation des benzophénones tétralkyées avec les phénols nommés en A ;

3^e Procédé de préparation d'acides sulfoconjugués de couleurs contenues dans les précédentes revendications par l'action des agents de sulfoconjugaison indiqués en B, sur ces couleurs ;

4^e Procédé de préparation de couleurs basiques pures par les couleurs préparées d'après les revendications 1^e et 2^e, par l'action des amines désignées en C sur les couleurs ;

5^e Procédé de préparation des acides sulfoconjugués des couleurs basiques pures préparées d'après 4^e par l'action des amines désignées en C sur les acides sulfoconjugués obtenus d'après 3^e ;

6^e Procédé pour la préparation de sulfoconjugués des couleurs basiques pures désignées en 4^e par l'action des agents de sulfoconjugués indiqués en B sur les couleurs.

Brevet 27789, à la fabrique badoise, p. 368.

Brevet 27032, du 23 octobre 1883, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé pour la préparation des diamidobenzhydrols tétralkylés et leur transformation en leucobases du groupe rosanilique par condensation avec les amines aromatiques.

Le tétraméthyldiamidobenzhydrol se prépare en dissolvant à chaud 100^{1/2} de tétraméthyldiamidobenzophénone dans 1000^{1/2} d'alcool amylique avec 60^{1/2} de soude à 120°, et ajoutant 80^{1/2} de poudre de zinc ; au bout de 48 heures, le liquide ne doit plus laisser déposer d'acétone, et par un excès d'acide acétique la coloration bleue ne doit pas augmenter. On décante et on distille à la vapeur l'alcool amylique. Le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et précipité, par fractions, par la soude ; l'acétone se précipite d'abord.

On dissout 2^{1/2} de ce benzhydrol dans 1^{1/2}, 2 d'acide chlorhydrique de densité 1,18 et 10^{1/2} d'eau, et on ajoute 1^{1/2} de chlorhydrate d'aniline. On chauffe 4 à 5 heures au bain-marie ; la leucobase oxydée donne un violet rouge. L'orthotoluidine se comporte de même.

Avec l' α -naphthylamine, on opère en solution alcoolique ; le produit final est un bleu peu soluble dans l'eau.

La monométhylaniline donne un violet de la nuance du violet 4 B ; l'éthyl et l'amyylaniline se comportent de même. La benzylaniline donne un violet bleuté.

La diméthylaniline donne le violet cristallisé ; la diéthylaniline et la méthyléthyl-

aniline se comportent de même. La dibenzylaniline fournit un violet bleu, la méthyl-diphénylamine un violet très bleu ; la diméthyl- α -naphthylamine un bleu rougeâtre.

Revendications. — 1^e Le procédé de préparation du tétraméthyl et tétraéthyl-diamidobenzhydrol par réduction du dérivé amidé correspondant de la benzophénone avec la poudre de zinc en solution alcaline alcoolique et spécialement amylique ;

2^e Le procédé de préparation des leucobases du groupe rosanilique par condensation des bases hydratées dénommées en 1^e, avec l'aniline, l'orthotoluidine, l' α -naphthylamine, la méthylaniline, l'éthylaniline, l'amyylaniline, la benzylaniline, la diméthylaniline, la diéthylaniline, la méthyléthylaniline, la méthylbenzylaniline, l'éthylbenzylaniline, l'amylobenzylaniline, la méthylidiphénylamine, l'éthyldiphénylamine, la diméthylorthotoluidine, la diéthylorthotoluidine, la diméthyl- α -naphthylamine, la diéthyl- α -naphthylamine.

Brevet 28318, du 11 février 1884, de la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE, à Berlin. — Procédé de préparation de couleurs bleu violacé par l'action du formiate de méthyle chloré ou bromé sur la diméthylaniline, la diéthylaniline et la méthyléthylaniline.

La revendication reproduit le titre en ajoutant : en présence du chlorure d'aluminium.

Brevet 29960, du 21 mars 1884, addition au précédent, de la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE, à Berlin. — Emploi de formiates de méthyle plus fortement chlorés ou bromés en place du formiate de chlorométhyle ou de bromométhyle pour le procédé protégé par le brevet 28318 pour la préparation de couleurs bleu violacé.

Revendications. — Préparation de couleurs bleu violacé par l'action des liquides bouillant au-dessus de 120° qui se forment en traitant le formiate de méthyle ou chloroformiate de méthyle (action du gaz phosgène sur l'alcool méthylique) par le chlore ou le brome, sur la diméthylaniline, la diéthylaniline et la méthyléthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium ou d'agents de condensation agissant de même.

Brevet 34607, du 9 avril 1884, de la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation de couleurs du groupe de la rosaniline par l'action du formate de méthyle perchloré sur les amines aromatiques tertiaires en présence d'agents de condensation.

Le brevet revendique les bases tertiaires méthylées, éthylées, isobutylées, amylées et benzylées de l'aniline, orthotoluidine, α et β -naphthylamine, métaphénylénediamine, orthoanisidine, diphénylamine, phényl- α -naphthylamine, α -dinaphthylamine ; par exemple, avec 25% de diméthylaniline, 5%, 5 de formate de méthyle perchloré et 12% de chlorure de zinc, on obtient le violet cristallisé.

Les revendications reproduisent le titre.

Brevet 29962, du 1^e juin 1884, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Emploi des éthers formiques chlorés en place d'oxychlorure de carbone dans le procédé breveté sous le n° 27789 (p. 368) pour la préparation de couleurs.

Le brevet indique le formate de méthyle chloré (bouillant à 110-120°), d'éthyle chloré (140-170°), d'isobutyle chloré (210-230°), d'amyle chloré (230-250°), obtenus en chlorant les éthers au soleil.

Par exemple on mélange, en refroidissant, 10% de tétraméthylamidobenzophénone, 20% de formate d'éthyle chloré bouillant de 140 à 170°, et on laisse s'échauffer à 40-50° jusqu'à ce que la masse soit bleu intense ; on ajoute 20% de diméthylaniline, en continuant d'après le brevet principal 27789, et on finit en chauffant 3 à 4 heures à 70-80° ; on termine comme d'habitude.

Brevet 29964, du 13 juin 1884, de la DIRECTION DE L'UNION DES FABRIQUES CHIMI-

ques, à Mannheim. — Procédé de préparation de leucanilines hexalkylées par l'action de l'acide formique, de ses sels et de ses éthers sur les bases aromatiques tertiaires en présence d'agents de condensation.

Comme bases tertiaires, le brevet cite les dérivés diméthylés et diéthylés de l'aniline et de l'orthotoluidine, méthylés et éthylés de la diphenylamine, leurs homologues et analogues.

L'acide formique s'emploie soit à l'état d'acide cristallisant à 100 p. 100 ou à l'état de sels de chaux, de soude, de potasse, de zinc, ou à l'état d'éther d'éthyle, d'isohutyle, d'amyle, etc.

Comme agents de condensation, chlorure d'aluminium ou bien de zinc, de fer ou d'étain anhydre au maximum.

Revendications. — Le titre du brevet.

Brevet 14621, d'Eschenhied, pour les chlorures et dichlorures éthylsulfureux, p. 375.

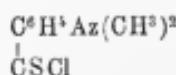
Brevet 32829, du 4 mars 1885, de la FABRIQUE DE COULEURS BAYER et C°. — Procédé de préparation de rosanilines bleues et violettes par l'action du mercaptan méthylique perchloré sur les amines tertiaires.

Le mercaptan méthylique perchloré CCl_4S est le produit de l'action du chlore sur le sulfure de carbone; une molécule condense trois molécules de diméthylaniline en donnant du violet cristallisant; on opère en présence de carbonate de chaux, au hain-marie.

Revendications. — Procédé de préparation de couleurs bleues et violettes par l'action du mercaptan méthylique perchloré sur les dérivés diméthylé, diéthylé, méthyléthylé, diamylé, dibenzylé, méthyl-, éthyl- et amylbenzylés de l'aniline, la méthyl et l'éthylidiphenylamine, les dérivés diméthylé et diéthylé de l'orthotoluidine et de l' α -naphthylamine ou les mélanges moléculaires de ces amines aromatiques tertiaires.

Brevet 37730, du 18 mars 1886, de ALF. KERN, à Bâle. — Procédé de préparation de chlorures de dialkylamidothiobenzoyle, des acides correspondants et de tétralkyldiamidothiacétones par le chlorosulfure de carbone et les amines aromatiques tertiaires.

Le chlorosulfure de carbone CSCl^2 donne avec la diméthylaniline un composé



qui est le chlorure de diméthylamidothiobenzoyle.

Les produits doivent être dissous dans le sulfure de carbone et il faut refroidir. En reprenant par l'eau, on obtient l'acide correspondant



Enfin, en doublant la proportion de diméthylaniline, on obtient la thiacétone correspondante :



qui forme des cristaux rouges à reflets bleu d'acier.

Revendications. — 1^o Procédé de préparation des chlorures ou acides amidothiobenzoïques alkylés par l'action du chlorosulfure de carbone sur les amines tertiaires, notamment :

Diméthylaniline,
Diéthylaniline,
Méthyléthylaniline,
Méthylidiphenylamine,
Éthylidiphenylamine,

Méthylbenzylaniline,
Éthylbenzylaniline,
Dihenzylaniline,
Diméthyl- α -naphthylamine,
Diéthyl- α -naphthylamine.

2^e Procédé de préparation des amidothiacétones alkylées par l'action du chlorosulfure de carbone sur les amines tertiaires aromatiques énumérées en 1^e.

3^e Procédé de préparation des amidothiacétones alkylées par l'action des chlorures d'amidothiobenzoyle alkylés cités en 1^e sur les amines tertiaires dénommées.

Brevet 39074, du 2 juillet 1883, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE.— Procédé de transformation des diamidobenzophénones tétralkylées en dérivés correspondants de la thiobenzophénone.

Revendications. — Procédé pour transformer la tétraméthyl ou tétréthyldiamido-benzophénone en dérivé tétralkyldiamidé de la benzothiophénone correspondant par fusion avec du pentasulfure de phosphore.

Brevet 40374, du 22 octobre 1886, de la même fabrique : dépendant du précédent; même titre.

Revendications. — Procédé pour transformer la tétraméthyl ou tétréthyldiamido-benzophénone en dérivés correspondants de la diamidothiobenzophénone, suivant lequel on prépare d'abord par l'action du protochlorure ou de l'oxychlorure de phosphore, de l'oxychlorure de carbone ou de combinaisons semblables, les dérivés halogénés décrits dans le brevet 27789, 5^e revendication, qu'on soumet ensuite à l'action de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures ou sulphydrates alcalins.

Brevet 37931, du 18 février 1886, de A. DAHL, à Elberfeld. — Procédé de préparation des acides disulfoconjugués de la mono, di et tribenzylrosaniline.

Les benzylrosanilines se préparent facilement par l'action de chlorure du benzyle sur la rosaniline; on les sulfoconjuge facilement par l'acide sulfurique fumant à 45 p. 100 d'anhydride; ces acides disulfoconjugués donnent des sels alcalins et alcalino-terreux solubles et des laques avec les sels métalliques. La nuance varie du rouge rubis au violet pur suivant le degré de benzylation.

Revendications. — Procédé de préparation des acides disulfoconjugués de la mono, di et tribenzylrosaniline et de leurs sels, en chauffant les benzylrosanilines correspondantes avec de l'acide sulfurique fumant.

Brevet 31509, du 24 avril 1884, de la FABRIQUE DE COULEURS BAYER ET C°, à Elberfeld. — Perfectionnements dans le procédé de préparation des acides sulfoconjugués de couleurs violettes.

. Les violettes méthylés se laissent difficilement sulfoconjuger; il en est tout autrement de leurs leucodérivés, surtout benzylés. L'opération se passe donc en quatre phases :

1^e Réduction du violet de méthyle par le zinc en poudre et l'acide acétique et précipitation du leucodérivé par le carbonate de soude, ce leucodérivé produit avec le violet de méthyle ordinaire est surtout formé de pentaméthylleucanine;

2^e Action à chaud du chlorure de benzyle sur cette leucanine en présence de soude caustique, le méthyle est partiellement déplacé par le benzyle;

3^e Sulfoconjugaison par un mélange d'acide sulfurique à 66° et fumant;

4^e Oxydation par le oxyde de manganèse, de plomb ou autres oxydants et transformation en sels de chaux ou de soude.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation des sulfodérivés des leucobases qui sont obtenues lorsque l'on introduit par traitement au chlorure de benzyle un ou plusieurs groupes benzylés dans les leucobases obtenues par réduction de tous les violettes non benzylés du commerce, lesquels sont à envisager comme des produits de substitution méthylés, éthylés ou méthyléthylés de la pararosaniline, et que l'on sulfoconjuge les bases benzylées résultantes par les moyens connus;

2^e Procédé de préparation des sulfodérivés des leucobases qui sont obtenues lorsque l'on sulfoconjuge par les méthodes connues les leucobases obtenues par réduction du violet benzylé du commerce;

3^e Procédé de préparation des sulfoconjugués de leucobase qui sont obtenues

lorsque l'on introduit dans la leucaniline, outre des groupes éthyle et méthyle, un ou plusieurs groupes benzyles et qu'on sulfoconjuge les bases benzylées résultantes d'après les méthodes connues;

4^e Transformation des acides leucosulfoconjugués obtenus, d'après 1, 2 et 3, en couleurs sulfoconjuguées par oxydation.

Brevet 28884, du 14 décembre 1883, de la Société de Matières Colorantes de Saint-Denis, dépendant en partie du brevet 2096 de la fabrique badoise (p. 423). — Perfectionnements dans la préparation des sulfodérivés du violet de méthyle.

Revenctions. — Le traitement de l'acide sulfoconjugué brut du violet de Paris par les bases de potassium, sodium, ammonium, zinc ou magnésium ou autres bases analogues pour transformer l'acide sulfurique en excès en sulfates solubles, en ajoutant seulement assez d'eau, pour que la couleur forme une pâte qui est propre à l'emploi immédiat de la couleur.

Brevet 38789, du 16 mai 1886, de la Fabrique de Couleurs de Höchst. — Procédé pour transformer les tétraméthyl ou tétréthyldiamidobenzophénones en acides mono et disulfoconjugués.

La tétraméthyl ou tétréthyldiamidobenzophénone se laisse sulfoconjuger par les moyens connus, acide sulfurique fumant ou mélangé d'acide phosphorique, chlorure de sulfuryle, chlorhydrine sulfurique, etc.; suivant la durée de l'attaque et la température, on obtient un mono ou un disulfodérivé.

1^e *Monosulfo.* — On chauffe 9 heures au bain-marie 50% de téraméthylamido-benzophénone avec 200% d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride; on verse dans 1.500^{lit} d'eau, on sursature par la soude et on filtre pour enlever l'acétone non attaquée; la liqueur filtrée est précipitée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique.

2^e *Disulfo.* — On emploie l'acide à 10 p. 100 d'anhydride et on chauffe à 140-150 jusqu'à ce qu'une tâte ne donne plus de précipité par l'ammoniaque.

Revenctions. — Procédé de transformation des téraméthyl et tétréthyldiamido-benzophénones en acides mono et disulfoconjugués, consistant en ce que l'on fait agir à chaud sur les deux acétones citées, l'acide sulfurique ou ses succédanés (acide sulfurique fumant, anhydride sulfurique, monochlorhydrine sulfurique, chlorure de sulfuryle, mélange d'acide sulfurique et d'agents déshydratants), et cela : 1^e pour le monosulfo jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve en majeure partie dans l'ammoniaque; 2^e pour le disulfo jusqu'à ce qu'une tâte soit entièrement dissoute par l'ammoniaque. La séparation des acides sulfoacétioniques s'opère en introduisant le produit dans l'eau et neutralisant la majeure partie de l'acide sulfurique par un alcali ou en transformant les acides acétioniques en sel calcaire ou alcalin en décomposant la solution saline, au besoin, concentrée par évaporation, par l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Brevet 32008, du 24 juillet 1884, à la Société des Matières Colorantes de Saint-Denis. — Procédé de préparation de matières colorantes bleues par l'oxydation des produits de condensation des acétones grasses avec la diméthylaniline.

On chauffe en autoclave à 150-200°, 2 molécules de diméthylaniline et 1 molécule d'acétone en présence de chlorure de zinc. Les produits non combinés sont enlevés par un courant de vapeur d'eau et la base restante purifiée par cristallisation dans le pétrole.

On dissout ensuite 100% de base, par exemple, dans 800^{lit} d'eau avec 112% d'acide chlorhydrique et 500% d'acide acétique, et on oxyde à froid par 85% de bioxyde de plomb finement divisé en suspension dans l'eau.

On précipite le plomb par le sulfate de soude, puis la couleur par le chlorure de zinc et le sel marin.

On peut remplacer l'acétone par un quelconque de ses homologues de la série grasse.

Ces couleurs sont solubles dans l'eau ; leurs dissolutions sont assez pâles, mais

teignent le coton mordancé et la soie en nuances brillantes, du violet au bleu pur.

Voyez aussi brevet 30357, d'Erlenmeyer, p. 421.

BLEUS D'ANILINE

Brevet 16707, du 1^{er} février 1881, d'Otto Fischer, à Munich. — Préparation de couleurs bleues et violettes par l'aldehyde paranitrobenzoïque et les amines aromatiques secondaires ou tertiaires.

Revendications. — La préparation de couleurs violettes et bleues de la série de la rosaniline qui sont obtenues de la manière suivante :

1^o Les nitroleucobases du triphénylemthane, obtenues par condensation de l'aldehyde paranitrobenzoïque avec les amines aromatiques secondaires et tertiaires, sont transformées par réduction du groupe nitré en dérivés de la leucanine, lesquels, par une oxydation ménagée, donnent des couleurs violet rouge ou violet bleu. Parmi les amines secondaires et tertiaires aromatiques ont été reconnues pratiquement utilisables les suivantes : monométhylaniline, monoéthylaniline, monoamylaniline, benzylaniline, diphenylamine, crésylphénylamine, dicrésylamine, diéthylaniline, éthylméthylaniline, diamylaniline, méthylidiphénylamine, éthyldiphénylamine et benzylidiphénylamine ;

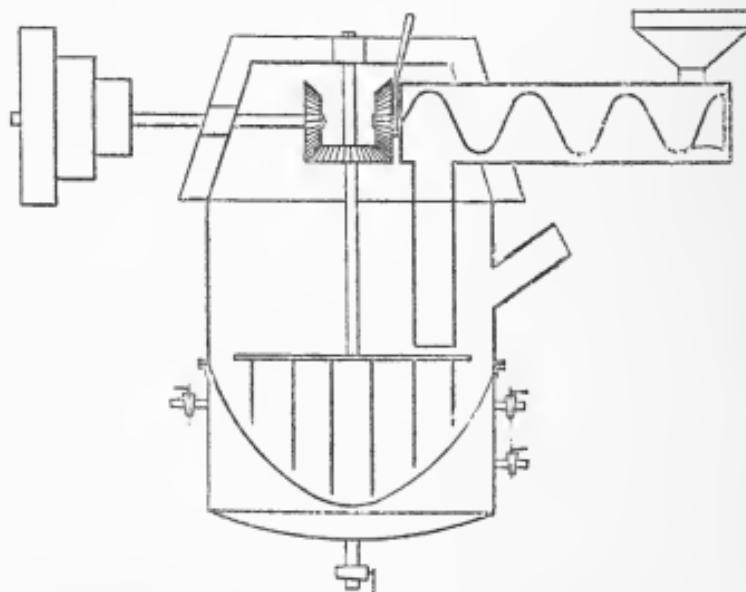
2^o Les couleurs obtenues d'après : 1^o sont méthylées, éthylées, phénylées ou benzylées, d'après les méthodes connues, d'où résultent des couleurs bleues ou bleu violacé ;

3^o Les couleurs bleues et violet bleu désignées sous 2^o s'obtiennent aussi lorsque les dérivés de leucanine, obtenus d'après 1^o par réduction des nitroleucobases, sont méthylées, éthylées, phénylées ou benzylées et que ces nouveaux leucodérivés sont traités par des oxydants à action faible ;

4^o Les couleurs obtenues suivant 1, 2 et 3 sont transformées en sulfodérivés solubles dans l'eau par un traitement à l'acide sulfurique suivant les méthodes connues ;

5^o Les sulfodérivés des couleurs indiquées peuvent aussi être obtenus lorsqu'on sulfoconjuge d'abord les leucobases obtenues d'après 1 et 3 et qu'on transforme les sulfodérivés formés de ces leucobases en couleurs sulfoconjuguées.

Brevet 13685, du 19 août 1880, de A. EHRHARDT à LA FABRIQUE D'ANILINE



DE WALDHOF, près Mannheim. — Appareil automatique pour la préparation des dérivés sulfoconjugués de la triphénylrosaniline et de corps analogues.

Cet appareil se compose d'une chaudière en cuivre doublée de plomb, avec double fond en tôle pour la vapeur ou pour l'eau froide; un agitateur mécanique mélange l'acide avec la poudre de bleu fournie par le distributeur automatique à hélice qu'on peut embrayer dans le mécanisme moteur au moment voulu. Le même appareil peut faire agir l'acide sulfurique sur l'indigo. Pendant le mélange de la couleur et de l'acide, on fait circuler de l'eau froide, puis on fait écouler celle-ci et arriver la vapeur jusqu'à 110° si l'on veut, pour faire la sulfoconjugaison.

Brevet 14945, du 21 août 1880, de LAMBACH ET SCHLEICHER, fabrique d'aniline à Biebrich. — Procédé de préparation de couleurs par l'action du chlorure ou bromure de nitrobenzyle sur les amines secondaires ou tertiaires, ou les phénols.

En chauffant le chlorure de nitrobenzyle avec la diphenylamine et du perchlorure de fer, à molécules égales, vers 150-160°, on obtient un bleu insoluble qu'on peut sulfoconjuguer. Le dérivé ortho donne un bleu plus pur que le para. Les diphenylamines méthylée, éthylée et amylée donnent des bleus de plus en plus verdâtres; la benzylidiphenylamine donne un vert.

Dans les mêmes conditions, les anilines, toluidines et xylidines diéthylées ou diméthylées donnent des violets.

Le phénol, le crésyloïl, la résorcine, l' α et β -naphtol donnent des couleurs rouges ou brun rouge solubles dans les alcalis.

On peut employer directement le mélange brut obtenu par la nitration de chlorure ou bromure de benzyle; il est possible d'obtenir des couleurs directement solubles à l'eau en faisant réagir les amines sulfoconjuguées. Enfin, on peut remplacer le perchlorure de fer par d'autres agents oxydants, par exemple le bichlorure d'étain.

Revendications. — Préparation de couleurs nouvelles par l'action du chlorure ou bromure de nitrobenzyle sur les amines secondaires et tertiaires nommées plus haut, ou sur les phénols de la série aromatique, ou bien sur les sulfodérivés de ces bases ou phénols, en présence de sels métalliques oxydants.

Brevet, 36900 du 11 mars 1886, de DAHL ET C^e, à Barmen. — Procédé de préparation de rosanilines bleues solubles à l'eau, par l'action des diamines de la série benzénique sur la rosanine, et par l'oxydation des nuances obtenues avec ces couleurs sur la fibre.

Par exemple, 50^{kg} de rosanine, 50^{kg} de paraphénylénediamine et 3^{kg} d'acide benzoïque sont chauffés 3 heures à 180°. La masse est lavée à l'eau chaude et dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis précipitée par le sel. On obtient du bleu ou gris bleu teignant sans mordant la laine, le coton et le lin; les homologues de la paraphénylénediamine donnent des bleus de plus en plus gris.

Le chromate de potasse précipite la solution de ces couleurs, le tissu teint avec elles est passé en solution de chromate renfermant 6 à 7 p. 100 de leur poids de chromate vers 60°, puis rincé. On obtient des gris ou bleus foncés solides à la lumière et au lavage. On peut remplacer le chromate par d'autres oxydants, chlorates, ferricyanure, etc.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation de couleurs bleues solubles à l'eau par l'action des dérivés diamidés de la benzine, du toluène et du xylène sur la rosanine ou ses sels à une température d'environ 180°;

2^e Procédé d'oxydation des couleurs obtenues sur la fibre avec les matières colorantes dénommées en 1^e, par l'action des agents oxydants, chromate, chlorate ou ferricyanure de potassium, perchlorure de fer, etc.

Brevet allemand 49008, du 11 avril 1889, à la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé de préparation des dérivés quinoléique et pyridique de la rosanine.

En chauffant par exemple 10^{kg} de rosanine, 50^{kg} de quinoléine et 1^{kg} d'acide benzoïque à 130-140°, jusqu'à ce qu'une tâte dissoute dans l'acide chlorhydrique chaud et dilué ne montre plus de modifications de couleur vers le bleu, dissolvant

le produit dans 4.000^{lit.} d'eau bouillante et 60^{lit.} d'acide chlorhydrique de densité 1,18 et précipitant la couleur par le sel, on obtient un chlorhydrate cristallisé, soluble dans l'alcool et l'eau chaude en violet, dans l'acide chlorhydrique en rouge, dans l'acide sulfurique en vert noirâtre en passant au violet par l'eau ; la soude en précipite une base violette soluble en rouge dans l'alcool ; ce produit peut être diazoté et transformé en acide rosolique substitué. La pyridine donne un composé analogue, mais plus soluble. Ces couleurs teignent en violet la laine, la soie ou le coton au tannin ou non mordancé.

Voyez aussi les brevets 27948, p. 372 ; 30357, p. 421 et 34607, p. 428.

COULEURS DE PSEUDOROSANILINE

Brevet 37067, du 10 décembre 1885, de La FABRIQUE DE COULEURS, à Elberfeld. — Procédé de préparation de couleurs vert bleuâtre et de sulfodérivés de pseudorosanilines benzylées.

Le point de départ de ces produits est la pseudoleucaniline plus ou moins méthylée en éthylée, obtenue en condensant l'aldéhyde métanitrobenzoïque avec la mono ou diméthylaniline, ou la mono ou diéthylaniline et réduisant la base nitrée obtenue.

Cette base, par exemple la tétraméthylpseudoleucaniline, est chauffée à 115° en autoclave avec la quantité théorique de chlorure de benzyle (2 molécules) et de la soude caustique ; on chasse par un courant de vapeur les produits volatils et on séche la base. Les produits ont d'autant moins d'affinité pour les acides qu'ils sont plus benzylés.

La base est ensuite sulfoconjuguée par l'acide fumant à 20-28 p. 100 d'anhydride. L'acide sulfoconjugué du dérivé dibenzylé est à peine soluble dans l'eau froide ; ceux des dérivés tri et tétrabenzylés sont beaucoup plus solubles, étant plus sulfoconjugués.

L'oxydation se fait avec les oxydants connus, peroxyde de plomb ou de manganèse, etc. La couleur est précipitée par le sel et vendue à l'état de sel de soude.

On obtient ainsi un vert tirant sur le bleu, et d'autant plus jaunâtre que la molécule est plus forte.

Revendications. — Procédé de fabrication de couleurs sulfoconjuguées vert bleuâtre par l'introduction de groupes benzylés dans les pseudoleucanilines tétraméthylée, triméthylée, diméthylée, tétraéthylée, triéthylée, diéthylée, transformation des bases benzylées en leucosulfodérivés et de ceux-ci en couleurs sulfoconjuguées par oxydation.

FABRICATION DE LA ROSANILINE ET DE SES SELS

De tous les procédés brevetés pour la fabrication de la rosaniline, les plus pratiques et économiques sont les procédés à l'acide arsénique et à la nitrobenzine ; nous décrirons sommairement les autres.

Procédé Renard frères et Verguin, de Lyon. — C'est le premier brevet pris pour la production de la fuchsine ; il date du 8 avril 1859. MM. Renard se servaient de petites marmites en fonte émaillée pouvant contenir une vingtaine de kilogrammes. Ils introduisaient 10^{kg} d'aniline dans ce vase, puis ils ajoutaient 7^{kg} de bichlorure d'étain peu à peu et en remuant constamment. Le mélange se faisait sous une hotte communiquant avec une cheminée, afin que les vapeurs épaisse et irritante qui se dégagent abondamment pussent être enlevées au fur et à mesure de leur production.

Le mélange effectué, la marmite était placée sur un petit fourneau, chauffée

à feu nu et portée à l'ébullition pendant vingt minutes ou une demi-heure environ. La masse restait fluide, passant graduellement du jaune au rouge et fonçant de plus en plus jusqu'à devenir noire. On essayait le produit de temps en temps et lorsque, étendu en couche mince sur une plaque de faïence ou de porcelaine blanche, il laissait une trace d'un rouge intense, l'opération était arrêtée et terminée. On coulait la matière chaude et fluide dans des cruches en grès, sans purification aucune, et on la vendait en cet état. Un kilogramme de ce produit brut contenait 50 à 60% de chlorhydrate de rosaniline; le reste se composait de chlorhydrate d'aniline, de sels d'étain et quelques autres triamines colorantes. La dissolution de ce produit constituait un bon bain de teinture, toutes les fois que la cuisson du chlorhydrate d'aniline et du bichlorure d'étain avait été bien faite.

Procédés de MM. Gerber, Keller, Durand et Schlumberger. — Ce procédé, qui date du 29 octobre 1859, consiste à chauffer au bain d'huile, dans un appareil quelconque, 6 parties d'aniline avec 7 ou 8 p. de nitrate de mercure sec et finement pulvérisé. Le tout, porté à l'ébullition, change peu à peu de couleur, brunit rapidement et se transforme en un liquide d'un beau rouge. L'opération est terminée lorsqu'on le voit s'épaissir, se boursoufler et dégager des vapeurs jaunâtres. On retire le liquide du feu et on le coule en filets minees dans trois fois son volume d'eau bouillante, en agitant. L'aniline non transformée vient nager à la surface; on décante cette première eau, le résidu est repris et traité à l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Les liqueurs aqueuses sont précipitées par le sel marin et la matière précipitée recueillie sur un filtre.

Plus tard, un certificat d'addition prééisa les conditions de l'expérience. Ces conditions sont les suivantes: l'opération se fait au bain-marie et dure de huit à neuf heures; le nitrate de mercure sec et bien pulvérisé est ajouté peu à peu dans l'aniline en remuant constamment. La matière ainsi préparée était livrée au commerce sans autre purification sous le nom d'azaléine.

Pendant l'opération, l'oxyde de mercure se réduit à l'état métallique. On retrouve ainsi la plus grande partie du mercure qui peut ainsi être de nouveau converti en nitrate et servir à la préparation de l'azaléine. L'acide nitrique se retrouve également, lors de la purification, à l'état de nitrate alcalin ou alcalino-terreux. Après le procédé à l'acide arsénique, c'est le plus économique; il a d'ailleurs été longtemps employé par quelques usines allemandes.

Procédé Lauth et Dépouilly. — Ce procédé est défectueux, nous ne le citerons que pour mémoire. Ces chimistes chauffaient 1 p. de nitrate d'aniline et 10 p. d'aniline vers 150° à 160°. Le rendement ne dépassait jamais 10 p. 100 et le grand excès d'aniline qu'ils étaient obligé d'ajouter pour empêcher la masse de s'échauffer et de s'enflammer rendait la purification très difficile. Le meilleur moyen pour y parvenir consiste à traiter la masse obtenue par de la benzine du commerce bouillant de 60° à 100°, bien blanche, ou par l'éther, et à répéter ce traitement plusieurs fois. L'aniline en excès et la chrysotoluidine sont dissoutes; il ne reste qu'une très petite quantité de nitrate d'aniline, des nitrates de violanine et de rosaniline. Ils sont traités par une lessive de potasse ou de soude que l'on porte à l'ébullition. L'aniline se trouve entraînée. En reprenant par l'acide chlorhydrique, la rosaniline seule est dissoute. La liqueur filtrée, évaporée au

besoin et abandonnée à elle-même, laisse déposer au bout de vingt-quatre heures des cristaux de chlorhydrate de rosaniline.

Procédé à l'acide arsénique. — Ce procédé fut patenté en Angleterre par Medlock et Nicholson à peu de jours d'intervalle, le 18 et le 26 janvier 1860, et breveté en France par MM. Ch. Girard et de Laire, le 1^{er} mai 1860. Le brevet français donne seul le détail des opérations qui consistent à chauffer un mélange de 10 p. d'aniline et 12 p. d'acide arsénique à une température comprise entre 160° et 200°. C'est d'ailleurs le procédé encore en usage pour la fabrication de la rosaniline, les méthodes de purification seules ont été modifiées.

Pour rendre plus claire l'étude de cette intéressante fabrication, nous donnerons d'abord la préparation de la rosaniline brute et nous distinguerons trois procédés de purification :

1^o Purification par dissolution de la matière brute dans les acides et précipitation par un carbonate alcalin ou alcalino-terreux;

2^o Purification par traitement de la matière brute au moyen de lessives alcalines;

3^o Purification par dissolution de la matière brute dans l'eau bouillante et précipitation par le sel marin.

Dans la pratique on allie souvent telle partie d'un des procédés avec telle autre partie d'un autre procédé; la classification indiquée, tout en étant rationnelle, n'a en réalité d'autre but que de donner plus de clarté aux descriptions et d'éviter les répétitions.

Préparation de la matière brute. — On prend 10^{kg} d'aniline, 16^{kg} d'acide arsénique sirupeux contenant 70 à 75 p. 100 d'acide arsénique pur, et on les introduit dans une cornue en fonte placée dans un bain d'huile. Cette cornue est d'environ 50^{lit} et communique avec un serpentin refroidi au moyen d'un courant d'eau, afin de condenser les vapeurs qui se dégagent pendant l'opération. On chauffe ce bain d'huile en maintenant la température aussi égale que possible entre 180 et 190°.

Une partie de l'aniline mise en réaction distille; au bout de deux à trois heures, l'opération est terminée. La matière encore chaude est retirée des cornues au moyen de grandes cuillers en fer et coulée à moitié fluide sur des plaques de tôle. Par refroidissement, elle se solidifie et devient cassante. C'est ce que l'on appelle la matière brute. Cette matière brute se compose d'arséniate et d'arsénite de rosaniline, d'un excès d'aniline, de matières colorantes violettes (violaniline, mauvaniline) et d'une matière colorante jaune, la chrysotoluidine.

Les proportions suivant lesquelles ces différentes substances se trouvent réunies dans la matière brute ne sont pas toujours les mêmes; de même que le poids de la matière brute ainsi composée n'est jamais constant. Pour les quantités employées, le rendement moyen est de 45^{kg}, il peut parfois s'élever jusqu'à 48^{kg}.

La quantité d'aniline qui distille et qu'on recueille varie de son côté de 2 à 4^{kg}, c'est-à-dire du cinquième aux deux cinquièmes de la quantité employée. On est d'ailleurs arrivé à trouver les causes qui déterminent ces différentes variations. Elles tiennent :

1^o A la nature de l'aniline commerciale employée;

2^e A la température à laquelle se fait la réaction.

L'aniline la meilleure pour la fabrication du rouge, qui donne à la fois le plus de rendement et le plus beau produit, est celle qui passe à la distillation entre 182 et 200° dans les conditions suivantes :

10 p. 100 de	182 à 185
40 p. 100 de	185 à 190
40 p. 100 de	190 à 195
40 p. 100 de	195 à 200

Une telle aniline commerciale contient à peu près parties égales d'aniline et de toluidines.

Schoop préconise une aniline de densité 1,002 à 20°, et renfermant 20 p. 100 d'aniline, 20 p. 100 de paratoluidine et 60 p. 100 d'orthotoluidine. Les échappées sont un peu plus lourdes (1,0057 à 1,0076) et renferment 20 à 30 p. 100 d'aniline et le restant d'orthotoluidine, sans paratoluidine (ce dernier point est contesté).

La température a une importance non moins grande; pendant toute la durée de l'opération, et surtout au commencement, elle ne doit pas être inférieure à 200°; vers la fin, c'est-à-dire au bout d'une heure environ, il faut au contraire éviter de dépasser cette température au-dessus de laquelle la rosaniline est attaquée par l'acide arsénique, avec formation de grenat foncé et de rouge grenat dont la nuance salit celle de la rosaniline et de la mauvaniline.

Pour fabriquer 2.000^{kg} de matière brute par jour il faut environ vingt hommes divisés en deux équipes : l'une pour le matin, l'autre pour le soir. Ce nombre est indispensable lorsqu'on souje à la quantité de vapeurs d'aniline formées, qu'on ne peut empêcher complètement de se diffuser dans l'atelier, auxquelles viennent se joindre les accidents produits par la manipulation continue d'acide arsénique qui corrode la peau et y détermine des petits ulcères très douloureux.

Pulvérisation de la matière brute. — Autrefois, on se contentait de concasser grossièrement la matière brute dans de grands mortiers en fonte. Pour éviter une opération nuisible aux ouvriers et surtout pour économiser la main-d'œuvre, on emploie divers appareils à pulvériser. Au début, on a éprouvé de grandes difficultés à en établir un qui donnât des résultats satisfaisants. La pulvérisation de la matière brute présente en effet des difficultés exceptionnelles. L'arséniate de rosaniline est très hygrométrique et lorsqu'il s'échauffe il se ramollit et devient plastique, aussi, au bout de peu de temps, les appareils sont encrassés et doivent être nettoyés.

Les appareils dont on se sert sont :

1^e Des moulins dont la noix est disposée de manière à pouvoir être enlevée et remplacée facilement lorsqu'elle est encrassée;

2^e Des cylindres cannelés de diamètres différents;

3^e Des tambours oscillants contenant des gobilles métalliques de différentes grosses.

1^e *Purification par les acides et les alcalis.* — L'opération comprend deux parties : la première a pour but de séparer le rouge d'aniline des produits insolubles ou peu solubles dans une liqueur acide; la seconde effectue la séparation du rouge d'aniline des substances solubles dans une liqueur alcaline.

La première partie se fait dans des vases en fonte émaillée. On traite dans chaque appareil 70^{kg} de matière brute par 12^{kg} d'acide chlorhydrique et 200^{litres} d'eau bouillante. Pour obtenir et maintenir l'ébullition, on fait passer un courant de vapeur d'eau pendant trois ou quatre heures.

Dès que le résidu insoluble est devenu pulvérulent, on sépare, au moyen d'un siphon, la partie liquide de la partie solide. Quand on veut filtrer, il faut avoir soin d'étendre les dissolutions trop acides pour ne pas percer les filtres.

Le résidu solide se compose d'acide arsénieux, de matières colorantes violettes, manvaniline, violaniline, un peu de chrysotoluidine et de rosaniline, enfin des matières ulmiques.

Le liquide contient du chlorhydrate de rosaniline et les acides arsénieux ou arsénique libres ou en combinaison avec la rosaniline.

2^e Le liquide est traité par une solution bouillante de carbonate de soude. Le poids de carbonate de soude à employer doit être calculé, pesé d'avance et correspondre à la quantité d'acide chlorhydrique employée, augmentée de tout l'acide arsénique contenu dans la matière brute. Le rouge d'aniline se précipite, tandis que l'acide arsénique et la petite quantité d'acide arsénieux restent en solution à l'état de combinaison sodique.

Pour recueillir le précipité, on fait passer de nouveau la vapeur dans la masse; le précipité fond, se rassemble et vient surnager à la surface sous forme d'une matière semi-fluide d'un beau vert. On la retire au moyen de grandes écumoires et on la coule sur des plaques en tôle semblables à celles employées pour la matière brute. Ce produit constitue la matière dite épurée, qui est fort loin d'être aussi pure que pourrait le faire croire cette appellation. Elle ne contient plus sensiblement de violaniline, ni de matières ulmiques solubles dans les acides moyennement concentrés. Il ne reste qu'un peu de manvaniline, la presque totalité de la chrysotoluidine et des quantités notables de sels arsenicaux.

On élimine ces derniers en fondant la fuchsine épurée dans une petite quantité d'eau sous un barboteur. Les sels de chrysotoluidine et la manvaniline qui forment avec la rosaniline les manves et les grenats, sont séparés dans les traitements ultérieurs. Quelques usines remplacent le carbonate de soude par le carbonate de chaux, qui présente l'inconvénient de nécessiter un lavage de la fuchsine à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Cristallisation. — La matière épurée est portée dans de grandes chaudières contenant de l'eau chauffée tantôt à feu nu directement, tantôt par de la vapeur au moyen de serpentins et de barbotteurs. Ces chaudières sont munies d'agitateurs mécaniques ou brassées à la main pour faciliter la solution qui exige toujours plusieurs heures : quatre heures environ. La matière colorante se dissout presque totalement. On filtre la solution. Le résidu qui reste sur le filtre se compose de manvaniline, de chrysotoluidine et de traces de violaniline. Parfois, ces matières se trouvent, au moins en partie, à l'état de laques, ou combinées à l'alumine du carbonate de soude.

On introduit ensuite la partie filtrée dans de grands bacs en bois ou des cristallisoirs en tôle dans lesquels on la laisse refroidir. La matière colorante se dépose sous forme de cristaux verts, à reflets métalliques, de chlorhydrate de rosaniline. Il faut avoir soin de faire cristalliser le chlorhydrate de rosaniline

dans une eau légèrement acide par l'acide chlorhydrique pour séparer d'une façon plus complète le chlorhydrate de chrysotoluidine, qui est plus soluble dans ces conditions.

Pour 100^{kg} d'aniline mise en œuvre, on obtient 30^{kg} de chlorhydrate de rosaniline sec. Les rendements sont un peu supérieurs en hiver.

2° *Purification par le procédé alcalin.* — La cuisson de la matière brute s'opère comme il a été décrit précédemment.

La matière brute, préalablement pulvérisée grossièrement, est mise en ébullition avec une grande quantité d'eau à laquelle on ajoute un excès de lait de chaux dans de grandes enves en fonte ou en bois. On agite la masse en ébullition, soit au moyen d'agitateurs mécaniques, soit au moyen d'un serpentin percé de trous, enroulé horizontalement au fond de l'appareil et dans lequel on fait arriver la vapeur.

L'ébullition est maintenue plusieurs heures, l'excès d'aniline non transformée est entraîné par la vapeur d'eau; en même temps, les acides arsénieux et arsenique passent à l'état de sels calcaires et les matières colorantes à l'état de bases. Au moyen de robinets placés à des hauteurs différentes, on soutire le liquide et on le dirige sur des filtres; par refroidissement de la liqueur filtrée, il se dépose des cristaux de rosaniline basique couleur rouge brique.

Les eaux mères sont pompées et dirigées de nouveau dans les cuves où se fait la dissolution et sur les matières qui ont déjà subi le premier traitement à la chaux.

On ajoute alors la quantité de lait de chaux nécessaire à la dissolution de la rosaniline; les mêmes eaux mères peuvent servir pendant cinq ou six mois. Dans ce traitement, la matière brute contenant la rosaniline est entièrement épuisée sous l'influence des alcalis. La chaux est quelquefois remplacée par l'hydrate de baryte ou la soude caustique.

Il arrive souvent qu'après le premier traitement de la matière brute par la chaux en excès, il y a avantage à séparer les sels calcaires arsénicaux de l'excès de rosaniline non dissous, cet excès ne doit pas être considérable. La teneur de la matière brute en rosaniline étant connue, et la solubilité de cette dernière dans l'eau de chaux ou de baryte étant également connue, on doit donc dissoudre dans l'eau la matière brute et, lors de la dissolution, y ajouter l'eau ou le lait de chaux, laisser décanter puis filtrer. Le résidu arsenical des sels calcaires et de rosaniline peut être, comme nous le disions plus haut, repris par l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu et le sel légèrement acide de rosaniline précipité par le chlorure de sodium. Le chlorure ou sulfate de rosaniline est alors repris par l'eau de chaux et subit le même traitement que celui de la matière brute.

La rosaniline brute ainsi obtenue est purifiée au moyen de l'alcool; celui-ci ne dissout pas dans ce cas les sels de mauvaniline, qui n'existe qu'en très petite quantité, cette base étant à peine soluble dans l'eau de chaux en présence d'un excès d'aniline ou de chrysotoluidine.

On dissout 1 p. de base brute dans 2 p. d'alcool ordinaire et on filtre directement la solution dans un alambic. On obtient, après la distillation de l'alcool,

78 p. 100 de base pure. Il reste sur le filtre 22 p. 100 de résidu qui, repris par un acide, donne 7 p. 100 de chrysotoluidine.

Procédé neutre.

Dans une cornue de 2.500^{lit} on introduit successivement 800^{kg} d'aniline commerciale et 1.370^{kg} d'une solution contenant 72 p. 100 d'acide arsénique. Ce qui correspond sensiblement à 2 molécules d'aniline, 1 molécule d'acide arsénique et 5 molécules d'eau.

La cornue est munie d'un agitateur mû par la vapeur. Un gros tube descend parallèlement à l'axe de l'agitateur jusqu'au fond de l'appareil et sert à y amener la vapeur. A la partie supérieure, un trou d'homme, une soupape et un robinet qui fait communiquer l'appareil avec un réservoir d'eau chaude. A la partie inférieure, deux grands trous de coulée. Le col de la cornue communique avec un grand serpentin servant à condenser l'aniline, qui se volatilise dans le cours de la réaction.

La température ne doit pas dépasser 190 à 200° ; l'opération dure de huit à dix heures. Au bout de ce temps la « cuisson » est terminée.

Les quantités d'eau et d'aniline qui distillent doivent servir de contrôle et indiquer la marche de l'opération. Aussi la transformation étant terminée, on aura recueilli à peu près 850^{lit} d'un mélange d'eau et d'aniline qui, traité par le chlorure de sodium pour effectuer leur séparation, donnera 440^{kg} d'aniline et 420^{kg} d'eau. Lorsque 800^{lit} du mélange sont passés, on doit retirer du feu ; l'opération touche à sa fin, et la masse du fourneau est assez chaude pour que la réaction continue et que l'aniline, encore libre, achève de distiller.

Pendant ce temps, il faut avoir soin d'entretenir, au moyen d'un agitateur, un mouvement continu au sein de la masse encore fluide, puis on ouvre le robinet de vapeur qui, arrivant au sein de la masse, entraîne mécaniquement l'aniline qui se trouve encore dans l'appareil.

Lorsque toute l'aniline a distillé, on introduit peu à peu de l'eau bouillante afin d'hydrater la matière. Pour faciliter cette réaction, on peut recommencer à chauffer légèrement la cornue. Lorsqu'on a une masse bien homogène encore fluide, ce qui arrive au bout d'une heure environ, on ouvre les trous de coulée et au moyen de chéneaux en tôle, on fait arriver la matière dans des tonneaux munis d'agitateurs mécaniques.

Traitemennt par voie humide. — La matière brute parvenue dans les cuves à dissolution est traitée par l'eau bouillante à raison de 300^{kg} de matière brute pour 1.300^{lit} d'eau légèrement acidulée par 3^{kg} d'acide chlorhydrique.

L'ébullition est entretenue au moyen de barboteurs. Au bout de quatre ou cinq heures, la dissolution est complète ; on coule et on filtre à travers de grands filtres en laine, dans de grands réservoirs en tôle d'une capacité de 8 à 10^{m³} où le liquide peut être chauffé par des jets de vapeur. Chaque réservoir contient ainsi 1.000^{kg} de matière brute.

Le produit de la filtration, qui ne renferme plus de matières insolubles dans l'eau, contient le rouge d'aniline à l'état de chlorhydrate, d'arsénite et d'arséniate de rosaniline et, en outre, une grande quantité d'acides arsénieux et arsénique.

Pour transformer la totalité de la rosaniline en chlorhydrate et la séparer de l'excès d'acide arsénique contenu dans la liqueur, on ajoute 240^{kg} de sel marin pour 200^{kg} de matière brute. Il se produit une double décomposition qu'on accélère par la vapeur ; il se forme de l'arsénite et arséniate de soude, et d'autre part du chlorhydrate de rosaniline insoluble dans une solution saline suffisamment concentrée, qui se sépare et vient se rassembler à la surface du liquide. On laisse refroidir, on recueille le chlorhydrate, et, au bout de quatre jours, on coule les eaux mères dans de grands réservoirs où elles laissent déposer le peu de matières colorantes qu'elles tiennent encore en suspension.

Le chlorhydrate de rosaniline obtenu est lavé à l'eau bouillante en petite quantité pour enlever le sel marin, et la plus grande partie des sels arsénicaux qu'il retient encore. Il est parfois livré tel quel pour certains usages industriels ; mais il est préférable de lui faire subir une cristallisation.

Cristallisation. — On dissout le chlorhydrate de rosaniline obtenu dans l'eau bouillante, on filtre et on laisse cristalliser. Par refroidissement, la liqueur abandonne les cristaux sur des tiges en laiton disposées dans les cristallisoirs. Au fond se trouve un précipité cristallin qui peut servir à la transformation en violet ou en bleu de rosaniline.

PRÉPARATION DE LA ROSANILINE

Il existe plusieurs méthodes permettant d'obtenir la rosaniline à l'état cristallisé. Elles reposent toutes sur la facilité avec laquelle les sels de cette base sont décomposés par une solution d'alcali et sur la propriété remarquable que possède la rosaniline d'être un peu soluble dans un excès de liqueurs alcalines. Industriellement, on se sert d'une solution de soude caustique, de chaux, de baryte et quelquefois même d'ammoniaque.

Le chlorhydrate de rosaniline, dissous dans l'eau bouillante, est décomposé par un excès de la solution alcaline également bouillante. La quantité d'eau employée doit être suffisante pour que la rosaniline reste en solution.

L'ébullition ayant été continuée plusieurs heures, on procède à la filtration afin de séparer le peu de rosaniline précipitée.

Par refroidissement, la liqueur abandonne de magnifiques cristaux presque incolores de rosaniline.

Ce procédé simple, d'une exécution facile, exige malheureusement, par suite du peu de solubilité de la rosaniline, une très grande quantité d'eau.

En remplaçant l'eau de chaux par l'eau de baryte, la solubilité de la rosaniline étant plus grande dans cette dernière, on remédie en partie à l'inconvénient précédent.

Il vaut mieux opérer la décomposition sous pression, non seulement pour diminuer la quantité d'eau employée, mais encore pour accélérer la marche de la réaction.

L'appareil qui sert à cette transformation est une grande marmite ou chaudière autoclave d'une capacité d'un ou de deux mètres cubes, chauffée par la vapeur circulant dans un double fond et semblable en tout point à celles employées en teinture pour l'extraction des matières colorantes contenues dans

les bois; il est, de plus, muni d'un agitateur mû par une force motrice quelconque.

La dissolution s'opère sous une pression de 2 ou 5 atmosphères et dure quatre ou cinq heures. Si le sel de rosaniline employé est très pur, on laisse refroidir la chaudière et on retire, au moyen d'un robinet placé à la partie inférieure de l'appareil, une bouillie de cristaux qu'on recueille sur des feutres. Au contraire, si le sel n'est pas pur, la liqueur bouillante doit être filtrée.

A cet effet, l'appareil est muni d'un gros tube descendant jusqu'à la partie inférieure et communiquant directement avec l'extrémité d'un vaste appareil renfermant une série de filtres maintenus par des disques en tôle perforée. La pression de la vapeur dans la chaudière détermine l'ascension du liquide, qui traverse les filtres et s'écoule dans les cuves où la rosaniline cristallise par refroidissement. La pararosaniline reste en majeure partie dissoute.

Préparation de quelques sels de rosaniline. — L'acétate de rosaniline est, de tous les sels de rosaniline, celui dont la préparation présente le plus d'importance au point de vue industriel, par facilité avec laquelle il se dissout dans l'eau et l'alcool, la beauté de sa nuance plus agréable à l'œil que celle de la plupart des autres sels. Sa préparation à l'état cristallisé est assez délicate.

Pour être transformée en acétate, il faut que la rosaniline soit pure et cristallisée; mais si on emploie de la rosaniline amorphe, elle devra provenir au moins d'un sel bien cristallisé. En outre, il faut avoir soin de la débarrasser complètement de l'excès d'alcali ayant servi à sa préparation, de la sécher, de la pulvériser complètement avant de la traiter par l'acide acétique. Cet acide doit être entièrement cristallisable, d'une pureté parfaite et surtout exempt d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique. Il faut enfin éviter les eaux calcaires. Ces précautions observées, on introduit dans un appareil en fonte émaillée, chauffé au bain-marie ou par la vapeur, la rosaniline sortant de l'étuve. L'acide acétique est ajouté peu à peu et le mélange agité avec soin de façon à obtenir une masse homogène. La couleur rouge brique de la rosaniline est immédiatement remplacée par le reflet vert de cantharide caractéristique des sels de rosaniline. Pour faciliter la combinaison, on chauffe quelque temps à 60 ou 70°.

On verse alors rapidement l'eau bouillante sur la combinaison semi-fluide et on maintient quelques minutes le liquide à l'ébullition.

La dissolution, coulée dans des cristallisoirs placés dans un endroit frais, à température constante, laisse déposer au bout de deux ou trois jours des cristaux magnifiques.

Les meilleures proportions sont :

Rosaniline	100 ^{kg}
Acide acétique cristallisable	20

Pour dissoudre les 120^{kg} d'acétate de rosaniline, il faut ajouter 200 à 250^{kg} d'eau qu'on aura soin de porter, au préalable, à l'ébullition. On obtient ainsi en cristaux d'acétate à peu près le poids de la rosaniline employée.

Lors du mélange d'acide et de rosaniline, la chaleur doit être ménagée, l'acide acétique distillant facilement, il en sera de même pour la dissolution de l'acétate

dans l'eau, une ébullition prolongée entraînant une grande partie de l'acide et donnant naissance à des sous-sels qu'il est impossible de faire cristalliser.

L'acétate de pararosaniline reste sirupeux et peut être séparé par essorage ; par dessiccation il laisse des croûtes amorphes : on le redissout dans l'eau et on le précipite par le sel marin ; on fait cristalliser le chlorhydrate pour le livrer au commerce.

L'acétate de rosaniline peut aussi être préparé en employant des sels de rosaniline impurs (arséniate, sulfaté). Leur solution est décomposée, dans ce cas, par l'acétate de plomb. Malheureusement l'arséniate ou le sulfate de plomb forment, avec la matière colorante, une laque qui diminue beaucoup les rendements.

On peut obtenir facilement le chlorhydrate, le sulfate, l'oxalate ou un sel quelconque de rosaniline à l'état pur en combinant entre eux les procédés cités en totalité ou en partie.

La rosaniline et la pararosaniline peuvent être séparées par le procédé de M. Monnet, en faisant bouillir 2 à 3 heures le chlorhydrate de rosaniline en solution avec la base humide préparée en décomposant par un alcali une autre portion de chlorhydrate de rosaniline ; l'ortho-para ou rosaniline est déplacée et précipitée par la pararosaniline qui se redissout et forme le chlorhydrate ; la partie insoluble, ramollie sur un filtre, est traitée par l'eau bouillante, puis après refroidissement, lavée à l'eau ammoniacale ; elle est alors spécialement propre à être transformée en acétate.

Le chlorhydrate de pararosaniline est mis à cristalliser pour donner la fuchsine commerciale.

SÉPARATION DE LA VIOLANILINE, DE LA MAUVANILINE, DE LA ROSANILINE ET DE LA CHRYSOTOLUIDINE

Ces produits représentent ensemble environ la moitié du poids de la matière colorante contenue dans la matière brute. Réunies, elles ne présentent aucune valeur au point de vue tinctorial ; isolées, au contraire, elles sont susceptibles d'applications.

Pour effectuer la séparation de ces quatre triamines, on dissout dans 12.500^{lit} d'eau bouillante, contenant 85% d'acide chlorhydrique ordinaire, 1.000^{kg} de cette matière. La violaniline reste insoluble.

On filtre la dissolution bouillante pour séparer la violaniline, et, à la solution filtrée, on ajoute 125^{kg} d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir et on recueille la matière précipitée sur des filtres, on obtient ainsi 40 à 45% de chlorhydrate de mauvaniline mélangé d'un peu de rosaniline et des matières résineuses. Nous appellerons cette matière A.

Les eaux filtrées sont précipitées incomplètement par 625^{kg} de sel marin ; le précipité est un mélange de sels de mauvaniline et de rosaniline ; il varie entre 30 et 35%. Il peut servir à la préparation de la fuchsine violetto. Nous le désignerons sous le nom de A'.

Les eaux mères ayant fourni ce précipité sont alors saturées par 83^{kg} de carbonate de soude titrant 59,8 p. 100 de NaO. Le produit recueilli pèse 205 à 210% ;

il est presque exclusivement composé de sel de rosaniline et de très peu de sel de chrysotoluidine. Il constitue la matière B.

La masse liquide provenant de cette saturation incomplète est définitivement saturée par 37^{1/2},500 de carbonate de soude et fournit un précipité formé surtout de chrysotoluidine ne contenant que très peu de sel de rosaniline. Le précipité varie de 37 à 40^{1/2} et forme la matière C.

Les appareils, servant à la dissolution ainsi qu'aux diverses précipitations et filtrations, sont disposés en cascades; il ne faut par suite qu'un peu de main-d'œuvre pour arriver à cette première séparation.

Pour isoler et purifier complètement ces diverses matières colorantes, on prend 100^{1/2} de matière A sèche, et on les met en contact pendant vingt-quatre heures avec 1.000^{1/2} d'un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique contenant 200^{1/2} d'acide chlorhydrique ordinaire. On agite de temps en temps. Au bout de ce temps, on filtre; la liqueur précipitée par le carbonate de soude abandonne 52^{1/2} d'une matière semblable à la matière A' qu'on peut retraiter de la même façon.

Le résidu resté sur le filtre est traité successivement deux fois encore par 1.000^{1/2} d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique. Les eaux de chacun de ces deux traitements sont précipitée par 5.000^{1/2} d'eau froide. Ce précipité recueilli est constitué par de la mauvaniline presque pure; il pèse 4^{1/2} chaque fois.

En saturant incomplètement les eaux mères par du carbonate de soude, on obtient une seconde récolte de mauvaniline à peu près égale à la première.

La saturation des eaux mères est alors achevée, et l'on recueille 4^{1/2} de fuchsine impure.

Le résidu insoluble pèse environ 50^{1/2} et se compose de matières jaunes et brunes.

En résumé, on obtient pour 100 de matière A :

Fuchsine semblable à la matière A	32 ^{1/2} ,2
Mauvaniline	12 ,0
Résidu	50 ,0
	98 ^{1/2}

Les 12^{1/2} de mauvaniline, repris et traités par la benzine, abandonnent un peu de matière résineuse entraînée; on les transforme en base par un traitement alcoolique en présence de potasse dans un appareil à reflux. Cette base, lavée à l'eau et séchée, est combiuée aux acides, et particulièrement à l'acide acétique, qui fournit un sel soluble dans l'eau, teignant en mauve.

Le précipité A' est traité de même, mais avec de l'eau contenant 20 p. 100 d'acide chlorhydrique; le produit est cristallisé et revendu comme fuchsine violette.

La matière B, composée de fuchsine et de phosphine, est dissoute dans la proportion de 100^{1/2} pour 2.000^{1/2} d'eau et 5^{1/2} d'acide chlorhydrique; après dissolution, on filtre dans un cristallisoir contenant 20^{1/2} d'acide chlorhydrique ordinaire; après refroidissement, on obtient 25 à 30^{1/2} de chlorhydrate de rosaniline pure; les eaux mères peuvent servir encore une fois, puis on les précipite par 150^{1/2} de sel marin; on obtient ainsi un précipité qui est composé comme la matière B et qu'on traite avec elle pour en extraire la fuchsine et une eau mère qu'on

sature par 10¹² de carbonate de soude; on a un précipité riche en phosphine qu'on traite avec la matière C.

La matière C est dissoute, dans la proportion de 100¹² par 2.500^{lit} d'eau de chaux tenant un peu de chaux en suspension; après trois à quatre heures d'ébullition, on filtre dans un cristallisoir contenant de l'acide sulfurique ou plutôt chlorhydrique; par le refroidissement, on obtient des cristaux que l'on vend comme fuchsine jaune, et qui renferment un peu de phosphine.

Le résidu insoluble, mélange de chaux, de phosphine et d'un peu de fuchsine, est traité par très peu d'eau et juste la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer la chaux; on fait bouillir, la phosphine fond, surnage et est enlevée avec une écumeoire; on la lave à l'eau et on la dissout dans la proportion de 100¹² pour 2.000^{lit} d'eau bouillante et 100¹² d'acide chlorhydrique; on ajoute 10¹² de zinc et on fait bouillir encore 8 heures; on laisse refroidir, on précipite par 20¹² de sel marin, après avoir saturé presque complètement l'acide par le carbonate de soude; on obtient 80¹² de phosphine amorphe, qu'on dissout dans 2.000^{lit} d'eau bouillante acidulée; on filtre et on précipite par 50¹² de soude caustique à 120° B.; la base est lavée à l'eau froide, essorée, traitée par 8¹² d'acide sulfurique ordinaire et 2.000^{lit} d'eau chaude qu'on fait bouillir 2 heures; après refroidissement, on filtre, on précipite avec soin par le carbonate de soude qui donne 20¹² de jaune marron, puis par le sel marin qui fournit environ 25¹² de phosphine pure; ces produits sont pressés et combinés exactement avec l'acide sulfurique. Le reste de la matière C est formé de produits bruns qui restent dans les résidus.

En résumé, ce mode de purification repose sur les faits suivants :

Le chlorhydrate de violaniline est insoluble dans l'eau même acidulée.

Celui de mauvaniline est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, peu soluble dans l'eau.

Celui de rosaniline est soluble dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide, peu dans l'eau salée.

Enfin celui de phosphine et des produits bruns n'est précipité qu'en solution presque saturée de sel.

Dans l'ouvrage de Heumann on trouve une autre méthode de purification de la fuchsine brute par précipitation fractionnée, dont voici la marche :

La fuchsine brute, précipitée par le sel, est redissoute dans l'eau bouillante, filtrée pour séparer de la violaniline insoluble, et additionnée d'un peu de carbonate de soude. Il se précipite une matière A, riche en mauvaniline; la solution est additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique et abandonnée au refroidissement; on obtient une cristallisation de fuchsine assez pure; l'eau mère est précipitée totalement par un alcali, par exemple du carbonate de soude; on redissout dans l'acide chlorhydrique; par une addition ménagée de carbonate de soude on sépare encore de la matière A, puis on obtient encore une nouvelle cristallisation de fuchsine; enfin on accumule dans l'eau mère la phosphine, on précipite par la soude; en redissolvant par l'acide chlorhydrique on obtient un brun cannelle qui est vendu tel quel.

La matière A est redissoute dans l'acide chlorhydrique faible et bouillant; il reste la mauvaniline, et la solution partiellement saturée par le carbonate de

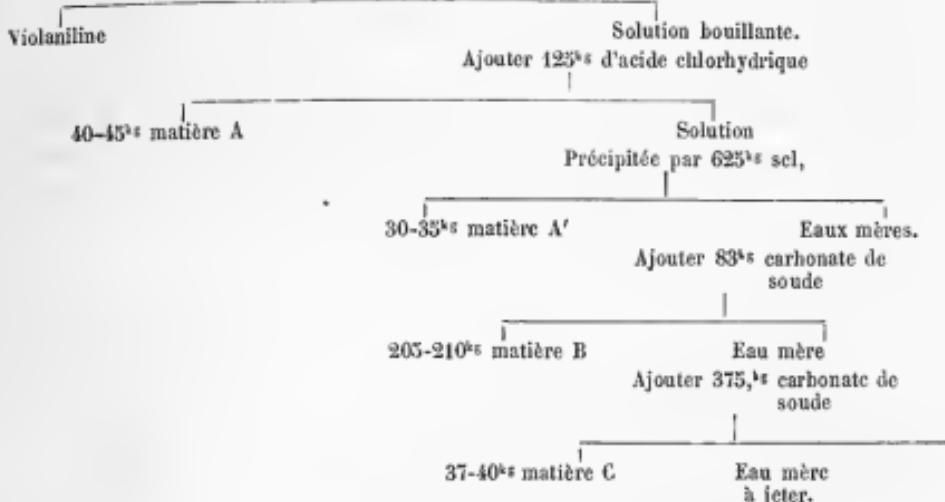
soude, de manière à précipiter environ le tiers de la couleur, donne une matière B, puis après refroidissement une cristallisation de fuchsine et une eau mère qu'on précipite par le carbonate de soude ; ce précipité est réuni à la matière A dans un nouveau traitement.

La matière B, redissoute dans l'acide chlorhydrique, laisse de la mauvaniline, et l'eau mère, précipitée par le sel, abandonne la fuchsine ; le restant de la couleur précipité par le carbonate de soude est réuni à d'autre matière B pour un nouveau traitement.

On voit que cette méthode consiste à précipiter une partie de la couleur pour y accumuler la mauvaniline, à faire cristalliser la fuchsine et à accumuler la phosphine dans les eaux mères.

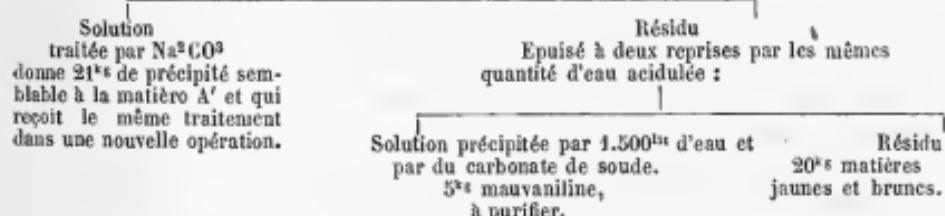
Le tableau suivant résume le traitement que nous avons exposé plus haut :

1000^{es} de couleur brute, dans 12.500^{lit} d'eau bouillante, et 85^{es} d'acide chlorhydrique



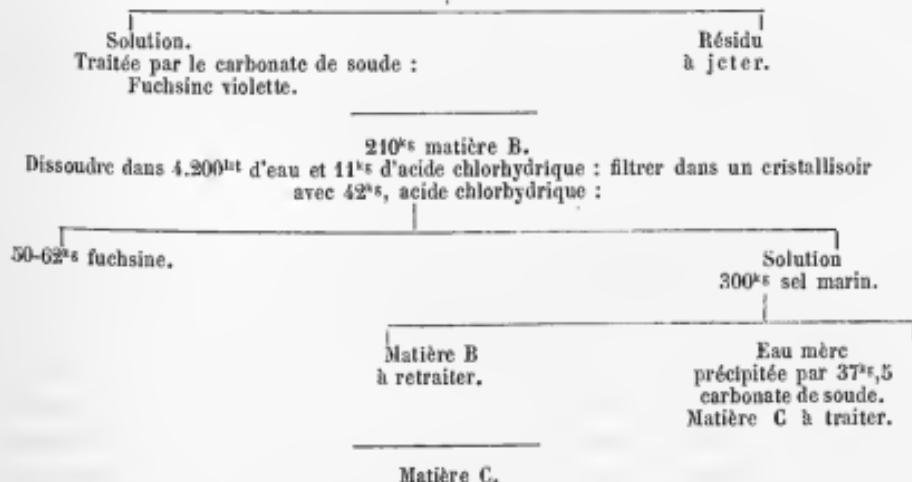
40% matière A.

Traité par 320^{lit} d'eau et 80^{es} acide chlorhydrique pendant 24 heures :



30% matière A'.

Traité comme le précédent, par 250^{lit} d'eau et 50^{es} d'acide chlorhydrique.



Résidu Phosphine.

Solution Fuchsine jaune.

VIOLETS HOFMANN

Les violetts Hofmann se font sous trois marques ; violet rouge ou R formé de rosaniline mono et diméthylée, violet bleu ou B, et violet lumière BB, formé surtout de rosaniline hexaméthylée; suivant les proportions des matières employées, il est possible d'obtenir l'un ou l'autre d'entre eux. La fabrication s'opère en autoclaves chauffés par un double fond à la vapeur.

Pour le violet R, on chauffe 2 heures à 115-130° :

Rosaniline	10%
Alcool	100 ^{1/2}
Iodure de méthyle ou d'éthyle	8%
Hydrate de potasse ou de soude.	10 ^{1/2}

Pour le violet B, on remplace la proportion indiquée d'iodure pur par le mélange suivant :

Iodure de méthyle.	5%
Iodure d'éthyle	5

Enfin pour le violet BB, on emploie 20% d'iodure de méthyle.

On doit introduire en plusieurs fois les quantités de potasse et d'iodure. La masse est ensuite distillée pour extraire l'alcool et les iodures n'ayant pas réagi, puis précipitée par la soude; on lave le précipité à l'eau bouillante; les eaux mères sont traitées pour iode.

Le précipité est redissous dans un acide sulfurique, chlorhydrique ou acétique, le sel dissous dans l'eau bouillante est filtré et précipité par le sel marin ou l'acétate de soude; le violet, recueilli et séché, est alors soluble dans l'eau.

VERT A L'IODE

Cette fabrication s'effectue dans des autoclaves en fer émaillé chauffés au bain-marie, ou à la vapeur à l'aide d'un double fond; le couvercle porte un thermomètre, un manomètre et un robinet à vis permettant de distiller l'excès des réactifs.

On charge l'appareil avec :

Acétate de rosaniline pur	10%
Iodure de méthyle pur.	20
Alcool méthylique pur.	20

On chauffe 4 ou 5 heures à 100°; puis on laisse refroidir; au bout de 12 heures, la pression, au cours de l'opération de 10 ou 11^{1/2}, est encore de 4 environ; on distille le produit qui est condensé et est surtout formé d'iodure et d'acétate de méthyle, avec l'excès d'alcool, et on dissout le contenu de l'autoclave dans 120^{1/2} d'eau pure et chaude; le vert se dissout avec un peu de violet; on filtre et au liquide filtré et bouillant, on ajoute 20% de sel et de carbonate de soude (environ 1.600 à 1.700^{1/2}) jusqu'à neutralité; on filtre et on précipite le vert par le chlorure ou le sulfate de zinc; on laisse cristalliser; les eaux mères sont précipitées par

l'acide picrique et donnent un vert jaune, qu'on livre en pâte ou en poudre au commerce.

Nous donnerons à la suite du violet de méthyle les nouveaux procédés de préparation du vert au chlorure de méthyle; du reste, ces procédés tendent de plus en plus à passer dans le domaine historique, les verts de méthyle étant de plus en plus remplacés par les verts malachites.

FABRICATION DU VIOLET DE MÉTHYLE

On fabrique le violet de méthyle en oxydant la diméthylaniline, soit par un sel de cuivre en présence d'acide nitrique, de sable (procédé Lauth), soit par l'acide nitrique et le chlorate de potasse (procédé Durand et Girard).

Le procédé couramment employé aujourd'hui consiste à oxyder l'aniline méthylée par un mélange de sel, de sulfate de cuivre et de phénol.

Les instruments nécessaires pour une opération de 85^{kg} sont les suivants :

Cinq cylindres en tôle, horizontaux, munis d'un agitateur en fer très solide, portant jusqu'à hauteur de leur axe une double enveloppe dans laquelle on peut faire circuler à volonté de l'eau ou de la vapeur. Chaque cylindre est disposé de telle façon qu'il puisse faire une révolution autour de son axe, pour que le trou d'homme placé à la partie supérieure de l'appareil pendant l'oxydation, puisse servir à la vidange à la fin de cette opération;

Une grande chaudière cylindrique en tôle de 2^m de haut et 2^m de diamètre pour la décoction, munie d'un agitateur et d'une large ouverture pratiquée à la partie supérieure. Elle possède en outre deux robinets dont l'un est fixé directement sur l'appareil et l'autre sur le couvercle du trou d'homme placé au fond;

Une grande cuve de 800^{lit} semblable à la précédente;

Une autre cuve de 6.000^{lit} munie d'un agitateur;

Quatre barques en tôle destinées à recevoir les solutions de violet brut, d'une contenance de 5.000^{lit}, à fond bombé, pour pouvoir plus facilement rassembler le violet sur une petite surface;

Une cuve de 3.000^{lit} auprès de laquelle est placé un cadre à filtrer;

Deux barques pour recevoir la couleur pure, semblables à celles destinées à recevoir la couleur brûlée;

Un moulin;

Une étuve.

On peut diviser la fabrication en six phases, savoir :

1^e Oxydation; 2^e décoction; 3^e sulfuration; 4^e séparation de la matière colorante à l'état de chlorhydrate; 5^e préparation de la base brute; 6^e purification du violet.

1^e Oxydation. — On met dans chaque cylindre 175^{kg} de sel marin sec et finement pulvérisé. On fait marcher l'agitateur et on ajoute, par portions, 10^{kg} de sulfate de cuivre moulu et tamisé. La double enveloppe est pleine d'eau; on la porte à l'ébullition en faisant arriver la vapeur qu'on arrête sitôt cette ébullition atteinte.

Au bout d'une dizaine de minutes, le sel et le sulfate de cuivre sont inti-

mément mélangés. On ajoute alors 10^{1/2} de phénol et 2^{1/2} d'eau, qui sont rapidement absorbés, et le tout forme une masse homogène.

On verse dans ce mélange oxydant 20^{1/2} de diméthylaniline. La charge des cinq cylindres demande environ une demi-heure, et consomme les quantités de produits suivantes :

Cylindres.	Sel.	Sulfate de cuivre.	Phénol.	Diméthylaniline.
I.	175	10	8	20
II.	175	10	8	20
III.	175	10	8	20
IV.	175	10	8	20
V.	175	10	8	20
	875	50	40	100

Les cylindres étant préalablement chauffés près de l'ébullition, la température descend vers 55° pendant l'addition du phénol et de la méthylaniline. On conserve cette température 2 heures et demie pendant lesquels la masse commence à s'oxyder. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs, on ouvre le trou d'homme et on laisse l'oxydation se terminer. Il faut environ 5 heures et demie. 8 heures sont donc nécessaires pour transformer la diméthylaniline en violet. Le mélange, de liquide qu'il était primitivement, devient peu à peu pâteux. Lorsque cette pâte est assez épaisse pour coller aux doigts, l'oxydation est terminée. La température ne doit ni descendre au-dessous de 55° ni monter au-dessus de 60°. On peut d'ailleurs la régler facilement à l'aide de la double enveloppe dans laquelle on fait circuler de l'eau ou de la vapeur.

La masse qui est passée du gris foncé au doré est refroidie pour la rendre dure. Le cylindre est renversé, l'agitateur mis en marche détache les blocs qui viennent tomber dans un chariot placé au-dessous. Le chariot transporte la matière sur une aire dallée où elle est réchauffée, malaxée et transformée en gâteaux de 10 à 12^{cm} d'épaisseur. On les laisse refroidir.

Décoction. — Les gâteaux complètement solides sont cassés en morceaux de la grosseur du poing, pendant que l'on prépare un lait de chaux en éteignant 50^{1/2} de chaux bien calcinée et la délayant dans 200^{lit} d'eau, pour former une masse bien homogène. Ce lait est d'ailleurs passé à travers un tamis, qui retient les gros morceaux.

On verse dans la grande cuve de 6.000^{lit}, 3.000^{lit} d'eau et le lait de chaux; on met l'agitateur en marche et on ajoute peu à peu la matière colorante brute.

Le sel et le phénol se dissolvent tandis que le violet, l'oxyde de cuivre et le plâtre restent en suspension. On reconnaît que tous les blocs sont parfaitement désagrégés en enfonçant un bâton : on ne doit rencontrer aucun fragment au fond de l'appareil. On arrête l'agitateur, on laisse la masse reposer une nuit, pour que les produits en suspension puissent se déposer sous forme de boue.

Le lendemain, on procède à la décantation. Elle s'effectue par un robinet placé suffisamment haut sur la cuve pour que le dépôt ne puisse jamais l'atteindre. On ouvre donc ce robinet; l'eau chargée de sel et de phénol s'écoule en partie sur un filtre. Une fois le niveau atteint, on met l'agitateur en marche et on ouvre un second robinet, placé bien au-dessous du précédent, pour faire écouler

le dépôt sur des filtres. Le trou d'homme est lui-même ouvert et la chaudière lavée pour enlever toute trace de matière colorante. Le produit, filtré, bien égoutté, est relavé une seconde fois et parfois une troisième dans la même chaudière avec 3.000^{lit.} d'eau; il est enfin filtré une dernière fois et laissé une nuit pour lui permettre de s'égoutter complètement.

Sulfuration. — La chaudière employée pour la sulfuration est exactement semblable à la précédente. Le dépôt qui se présente sous forme de grumeaux noirs est mélangé avec 3.000^{lit.} d'eau. La chaudière est munie de son couvercle et l'on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré lavé à l'eau, produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur des charrées. Le cuivre se transforme en sulfure de cuivre; il faut généralement 3 heures.

On peut d'ailleurs facilement s'assurer de la marche de la réaction en prenant une tête dans un tube à essai, que l'on bouche hermétiquement avec le doigt. Après agitation énergique, on sent s'il y a de l'hydrogène sulfuré non absorbé. On débouche alors le trou d'homme, on arrête l'agitateur, et on laisse reposer quelque temps. On sépare par décantation et par filtration le liquide sulphydrique et il reste une pâte dorée composée de sulfure de cuivre et de base du violet, qu'on laisse égoutter toute la nuit.

Séparation de la matière colorante du sulfure de cuivre. — Cette séparation repose sur l'insolubilité du sulfure de cuivre dans l'acide chlorhydrique et la grande solubilité du violet dans les mêmes conditions. Le mélange de sulfure et de base est versé, en agitant constamment, dans une grande cuve en bois contenant 1.500^{lit.} d'eau. On ajoute 40^{lit.} d'acide chlorhydrique à 21° B., et on porte à l'ébullition 10 minutes à l'aide d'une prise de vapeur. La plus grande partie du violet se dissout. On laisse déposer et on fait écouler le liquide sur un filtre en laine placé au-dessus d'une barque en tôle. Le résidu est ensuite épuisé à fond; il suffit généralement de trois fois pour enlever toute la matière colorante. Le premier épuisement se fait avec 800^{lit.} d'eau et 5^{lit.} d'acide chlorhydrique, le second et le troisième avec 500^{lit.} d'eau et 5^{lit.} d'acide chlorhydrique. Chaque épuisement est envoyé sur le filtre et reçu dans la barque en tôle.

Obtention du violet brut. — Le sulfure de cuivre impur est perdu. Les liqueurs filtrées réunies sont additionnées, en agitant, d'une solution concentrée et filtrée de sel de cuisine qui précipite le violet. Des têtes faites de temps en temps permettent de se rendre compte exactement de la quantité de liqueur saline à ajouter. Cette quantité est suffisante lorsqu'une goutte de liqueur, déposé sur une feuille de papier-filtre, ne donne plus d'auréole colorée. Le violet se rassemble au fond sous forme de pâte de consistance goudronneuse, brillante, de couleur mordorée. La solution saline doit être décantée chaude; le violet recueilli est dissous dans la cuve à purification.

Purification du violet. — La purification du violet se fait dans une cuve pouvant contenir 3.000^{lit.} On verse dedans 2.000^{lit.} d'eau, on la porte à l'ébullition et on ajoute peu à peu le violet. La matière colorante se dissout rapidement, tandis que la matière résineuse insoluble fond et gagne le bas de la cuve. On laisse reposer et on siphonne le liquide clair qui passe sur un double filtre avant de tomber dans la barque où il doit être précipité. Le résidu est traité de la même façon par une quantité d'eau convenable. Ce deuxième traitement contient

une matière colorante bien plus pure et en plus grande quantité que le précédent, qui est toujours mélangé à un peu de sel.

La résine qui reste dans la cuve est mise de côté et mélangée à d'autres résidus qui sont traités ensemble. Les liqueurs filtrées réunies sont précipitées par l'eau salée. La matière colorante tombe au fond et se rassemble sous forme résineuse. On décante l'eau salée, puis on jette le violet en pâte dans une bassine en cuivre, portant une double enveloppe, servant de plaque sécheuse. On fait arriver la vapeur en faisant en sorte que la pression ne dépasse pas 1st,5, pour éviter de chauffer trop fort. La masse fond en fumant. On l'agit avec une spatule en bois jusqu'à ce qu'elle soit sèche, ce qui exige environ 6 heures. La fin de l'opération est marquée par la formation, à la surface, d'une pellicule ridée. On arrête la vapeur, on enlève la matière colorante avec des cuillers en cuivre et on la dépose sur des plaques de zinc où on la laisse refroidir.

Le violet refroidi est détaché des plaques de zinc et recueilli dans la cuve sécheuse refroidie. Il suffit généralement de concasser la masse refroidie pour la séparer de la plaque; lorsqu'il en reste un peu, on l'enlève avec un racloir en fer. La matière colorante en morceaux est portée au moulin qui la pulvérise et la transforme en poudre verte. Cette poudre est étalée sur des plaques de 0^m,35, carrées, au nombre de 40, et portée dans une étuve chauffée à 60°, où elle reste jusqu'à ce qu'elle soit sèche. Il faut en moyenne 2 ou 3 jours. La dessiccation terminée, le violet est reporté au moulin et moulu une seconde fois. 100^{kg} de diméthylaniline donnent 86^{kg} de violet de méthyle.

Violet au chlorate de potasse et au sel de cuivre. — Avant le phénol, on employait le chlorate de potasse. Ce procédé présentait cet avantage de pouvoir employer les liqueurs salines saturées provenant de la séparation du produit d'oxydation, liqueurs qui sont perdues dans le procédé actuel.

Comme dans la méthode précédente, on mettait dans le cylindre à oxydation 200^{kg} de sel et 5^{kg} de chlorate de potasse sec et finement pulvérisé. Le mélange terminé au bout de 10 minutes, on ajoutait 20^{kg} de diméthylaniline, et enfin, au bout de 10 autres minutes, 6^{kg} de chlorure de cuivre dans 5^{kg} d'eau bouillante. La température restait la même, c'est-à-dire comprise entre 55° et 60°; le temps de chauffe était moindre : il n'était que de 4 heures. Les autres opérations étaient les mêmes.

Diméthylaniline.	Sel.	Chlorure de cuivre.	Chlorate de potasse.	Violet.
20	200	6	3	45 environ.
20	200	6	3	45
20	200	6	3	45
20	200	6	3	45
20	200	6	3	45
<hr/>		<hr/>	<hr/>	<hr/>
100	1000	30	15	75

Le rendement était inférieur de 10 p. 100 au rendement généralement obtenu avec le procédé au phénol.

Pureté des produits à employer dans le procédé au phénol. — La méthylaniline employée n'est jamais pure; elle est constituée par un mélange de monométhylaniline et de diméthylaniline. La base est d'ailleurs livrée telle,

qu'on l'obtient dans la méthylation de l'aniline par l'esprit de bois en présence d'acide chlorhydrique sans distillation fractionnée.

Le sel de cuisine doit être simplement sec et parfaitement pulvérisé.

Le sulfate de cuivre est le sulfate de cuivre du commerce pulvérisé.

Le phénol n'a pas besoin non plus d'être d'une grande pureté; il suffit qu'à la distillation 80 volumes pour 100 passent entre 10°.

VERT DE MÉTHYLE

Le vert de méthyle, qui par ses propriétés se rapproche tout à fait du vert à l'iode, s'est longtemps préparé en traitant le violet pur dissous dans l'alcool, par la soude et l'iodure de méthyle; mais le prix élevé de l'iode obligea les fabricants à remplacer l'iodure par le nitrate. Ce produit, éminemment dangereux, a causé deux ou trois explosions avec mort d'hommes. Aussi l'emploi du chlorure de méthyle, introduit par MM. Monnet et Reverdin, est-il un vrai progrès, et on l'a généralement adopté.

Le chlorure de méthyle peut être employé tout préparé, ou se fabriquer dans l'usine en autoclave, par l'action de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique concentré en présence du chlorure de zinc. On dissout le violet de méthyle dans l'alcool, on ajoute la quantité nécessaire de soude; le liquide est introduit dans un autoclave et mis en communication avec le récipient à chlorure de méthyle, sur lequel un niveau permet de lire le volume de liquide gazéifié et absorbé. On forme ensuite le robinet de communication et on chauffe une heure à 95°; la pression monte à 5^{atm}. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir, on fait tomber la pression et on traite le contenu comme pour le vert à l'iode, en précipitant la couleur par le chlorure de zinc et le sel marin.

Les violets benzylés, traités comme le violet du méthyle, donnent également des verts.

Les verts de méthyle se séparent très facilement du violet par l'alcool amylique, ou mieux les premières portions de cet alcool riche en alcool butylique, qui dissout le violet et laisse le vert. On décante l'alcool et on précipite le vert de la solution aqueuse à l'état de chlorozincate.

BLEUS D'ANILINE

Le bleu de rosaniline se prépare avec l'acétate de rosaniline cristallisé et l'aniline pure. Le vrai bleu de rosaniline dérive en effet de la rosaniline proprement dite, paratriamidodiphénylcrésylcarbinol, dont l'acétate cristallise facilement et peut être séparé par l'essoreuse de celui de pararosaniline incristallisable et qui donne des bleus violacés, ou, en présence d'acide benzoïque, du bleu lumière tirant sur le gris; on le prépare comme il est dit page 443; les eaux mères renfermant le dérivé para sont précipitées par le sel et transformées en chlorhydrate pour la teinture.

La pararosaniline déplaçant son homologue de ses sels, on peut obtenir celle-ci, d'après M. Monnet, en faisant bouillir 2 ou 3 heures la solution de chlorhydrate de rosaniline avec la rosaniline basique, préparée en précipitant

par un alcali une partie de cette même solution. On lave ensuite le précipité à l'eau, puis à l'eau ammoniacale, et on l'emploie dans la fabrication du bleu.

On peut soit partir de l'acétate de rosaniline, soit employer un mélange de rosaniline et d'acide acétique en quantité calculée, ou un mélange de chlorhydrate ou de sulfate de rosaniline et d'acétate de soude; on peut aussi remplacer l'acétate par le valérianate, le benzoate ou d'autres sels organiques.

Dans une cornue en fonte émaillée, chauffée au bain de paraffine, dont le couvercle fixé par des vis de pression porte un cohobateur et un agitateur, on introduit 3^{kg} d'acétate de rosaniline et 15^{kg} d'aniline; on chauffe 2 heures vers 170°, jusqu'à ce qu'une baguette plongée dans la masse, puis passée sur une assiette de porcelaine, laisse une marque qui se colore en bleu-pur avec une goutte d'un mélange d'acide acétique et d'alcool. S'il y a une auréole rouge, l'opération n'est pas finie; si l'auréole est fauve, brune ou gris verdâtre, on a dépassé le but. La masse doit alors être à peine fluide, mais homogène. On enlève la cornue du feu. Pour obtenir les bleus directs, on peut, ou distiller l'aniline dans un courant de vapeur d'eau, ou reprendre la masse par de l'eau acidulée qui dissout l'aniline, laver et sécher le bleu et le livrer au commerce.

Mais d'ordinaire ces bleus sont purifiés pour avoir les bleus lumière. Pour cela, la masse brute est mélangée d'un peu d'alcool et coulée en filets dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique ou acétique; le bleu est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau acidulée, puis à l'alcool, enfin dissous dans l'alcool bouillant; on filtre et on ajoute de la soude alcoolique; la base du bleu se précipite; après refroidissement, on la recueille sur un filtre et on la lave à l'eau bouillante, puis on la transforme en sel.

Un procédé plus économique consiste à dissoudre le bleu dans un mélange d'aniline et d'alcool; on filtre en recevant le liquide dans de l'acide chlorhydrique assez concentré; les impuretés restent dissoutes dans le chlorhydrate d'aniline alcoolique et le bleu est lavé et séché.

Bleu B. — On chauffe 2 heures dans les mêmes conditions que le précédent, et sans dépasser 180° :

Rosaniline pure	2 ^{kg}
Aniline pure	3
Acide acétique ou benzoïque.	0 ,270

Les bleus à l'acide benzoïque sont plus verts et paraissent moins riches que ceux à l'acide acétique; aussi les réserve-t-on pour la soie.

Quand la trace est bleu pur, on coule le contenu de la cornue dans une cuve avec 10^{kg} d'acide chlorhydrique concentré, en agitant; on filtre, on presse et on lave le produit, qui pèse environ 3^{kg},500 une fois sec.

Bleu BB. — On prend les mêmes quantités que pour le bleu B, en portant la proportion d'aniline à 5^{kg}; on traite le produit de même, puis on le reprend une fois sec par un mélange de :

Alcool concentré	1 ^{kg} ,500
Benzine pure	5

pour 1^{kg} de bleu.

On chauffe une heure à l'ébullition dans des appareils à reflux; on filtre et on séche le produit non dissous. La liqueur est distillée au bain-marie et le bleu restant est vendu comme produit inférieur.

Bleus BBB et BBBB. — Le bleu BB pulvérisé est traité, pour 1^{kg}, par 36^{kg} d'alcool concentré, dans un appareil à reflux et à agitateur. On ajoute alors 400^{gr} de soude dissoute dans 2^{lit} d'alcool; après avoir agité, on ferme le robinet du cohobateur et on fait passer le liquide, par la pression de sa vapeur, sur un filtre contenu dans un espace clos, pour éviter la perte d'alcool. Au liquide filtré, on ajoute 280^{gr} d'acide chlorhydrique concentré, on agite, on laisse reposer deux jours et on recueille le précipité sur un filtre: c'est le bleu BBB. En le purifiant par un nouveau traitement identique, on a le bleu BBBB, qui est tout à fait pur. Il reste sur le premier filtre un bleu inférieur; et la liqueur filtrée du bleu purifié, après distillation, abandonne encore une certaine quantité de bleu tout à fait inférieur.

On peut arrêter la phénylation avant la rosaniline triphénylée et obtenir des rosanilines mono et diphenylée qui sont violettes; par exemple, la rosaniline monophénylée ou violet rouge s'obtient en chauffant, dans les mêmes cornues que le bleu, 14^{kg} d'aniline et 10^{kg} de sulfate ou chlorhydrate de rosaniline anhydre. On suit l'opération à la tête en l'arrêtant avant le ton voulu, car la purification éliminera la rosaniline qui fait encore virer le ton au rouge. La masse est coulée dans la benzine, qui dissout l'aniline en excès et des couleurs marron; ce précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique concentré, puis on dilue d'eau; la rosaniline reste dissoute: le violet se précipite, on le lave et on le séche.

La rosaniline diphenylée ou violet bleu se prépare avec 10^{kg} d'acétate de rosaniline et 20^{kg} d'aniline; quand une tête donne la nuance voulue, on rend la masse fluide par 4 ou 5^{kg} d'alcool et on coule dans 400^{lit} environ d'alcool; on ajoute de l'acide chlorhydrique et on précipite par le sel en solution saturée; le violet se précipite, tandis que la rosaniline et le violet rouge restent dissous. S'il se précipite un peu de ce dernier, on lave le produit à l'alcool faible.

A ces renseignements, extraits de l'ouvrage de MM. Ch. Girard et de Laire, nous ajouterons les suivants, plus récents, puisés dans le livre de G. Schultze.

Bleu verdâtre. — Dans une chaudière munie d'un agitateur, on chauffe à 180° :

Rosaniline pure	23 ^{kg}
Aniline	250
Acide benzoïque	3

Les vapeurs sont condensées par un serpentin.

Quand la tête donne la nuance voulue par l'acide acétique et l'alcool, on arrête le feu et on calcule la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer l'aniline restant dans la cornue, connaissant par différence l'aniline distillée et condensée. A l'aide d'une pompe de compression, on vide le contenu de la chaudière dans un bac et on ajoute la quantité calculée d'acide chlorhydrique. Le bleu se précipite tandis que l'excès de rosaniline et les impuretés restent dissoutes dans le chlorhydrate d'aniline concentré. Le bleu est rassemblé sur un

filtre, pressé à la presse hydraulique, mis à digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré, qu'on étend ensuite d'eau; on filtre et on lave le bleu qu'on séche à 60°. On en obtient environ 34-35%, et on en retrouve encore 2 à 4% à l'état impur dans les eaux mères.

Bleu lumière pour soie. — Les proportions sont de :

Rosaniline	10%
Acide acétique cristallisables	3
Benzoate de potasse	4
Aniline	80

Le produit coulé est mélangé avec 80% d'acide chlorhydrique; le bleu est repris par 250% d'alcool. Le rendement est de 10% de bleu extra et on obtient en outre 4% de bleu pour laine.

Bleu lumière pour laine. — On chauffe :

Fuchsine	45%
Acétate de soude	5
Aniline	36

La masse fondu est traitée par 75% d'acide chlorhydrique. Le rendement est d'environ 16%.

Bleu verdâtre B. — On chauffe 2 heures à 185°, puis 2 heures à 200° :

Fuchsine	5%
Aniline	25
Acétate de soude	2
Acide benzoïque	0 ,400

On rend fluide avec 4% d'alcool et on précipite le bleu par 37%, 5 d'acide chlorhydrique.

Bleu verdâtre extra. — On chauffe 1 heure à 180-200°, puis 1 heure à 200-220°, le mélange suivant :

Rosaniline	1%
Aniline	8
Acétate de soude	0 ,500
Acide benzoïque	0 ,100

On ajoute 2% d'alcool et on coule dans :

Acide chlorhydrique	12%, 5
-------------------------------	--------

Violet rougeâtre RR. — On part non de la rosaniline (base), mais de la fuchsine (chlorhydrate ou sulfate) :

Fuchsine	1 p.
Acétate de soude fondu	0 ,25
Aniline	5

Violet parme. — On chauffe 2 heures environ à 175° :

Fuchsine	60%
Acétate de soude	20
Aniline	72

La masse est coulée dans 72% acide chlorhydrique ; le bleu est recueilli, traité par l'eau bouillante, puis séché ; on en obtient environ 69%.

Violet rouge. — On chauffe 2 heures à 175° :

Fuehsine	5%
Acétate de soude	2
Aniline	8

La masse est coulée dans un mélange de 12% d'acide chlorhydrique et de 3% d'eau.

BLEUS SOLUBLES

Les bleus solubles diffèrent suivant le degré de sulfoconjugaison, qui règle aussi leur mode d'emploi ; c'est ainsi que l'on distingue :

1° Le bleu alcalin, monosulfoconjugué, soluble dans l'eau à l'état de sel de soude, mais non à l'état d'acide ; la solution de son sel de soude est à peine colorée et teint la laine en gris, mais les acides rétablissent la couleur bleue normale ; par suite de l'insolubilité de l'acide, on ne peut la fixer sur laine qu'en solution alcaline, en teignant en même temps des laines de même nature dont on passe de temps en temps un échantillon dans l'eau acidulée ; quand la nuance voulue est atteinte, on passe toute la laine en acide. Les difficultés de cette méthode sont compensées par la beauté et la solidité de la nuance.

2° Le bleu pour soie ou disulfoconjugué, soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide sulfurique dilué ; on ne le fait presque plus ;

3° Le bleu pour coton, mélange de tri et tétrasulfoconjugué, soluble dans l'eau pure ou acide.

Chacun de ces produits pouvant se faire en partant du bleu plus ou moins pur, il en résulte pour les bleus une nomenclature plus ou moins compliquée, basée d'une part sur la pureté du bleu indiqué par le nombre de B, d'autre part sur son degré de sulfoconjugaison.

Bleus alcalins. — On dissout 1 p. de bleu d'aniline dans 5 à 6 p. d'acide sulfurique, et on ajoute un mélange d'acide ordinaire et fumant, environ 2 p. de chaque, puis on chauffe vers 35°, vers 40° pour les bleus moins purs et rougeâtres. La masse est ensuite versée dans 15 ou 20 fois son poids d'eau ; l'acide monosulfoconjugué se précipite, on le lave et on le mélange, pour 1 p. de bleu primitif, avec 0,200 de carbonate de soude calciné, ou 0,340 de carbonate de soude cristallisé ; on fait dessécher ou on précipite par le sel ; on livre au commerce la poudre renfermant environ 6 p. 100 d'eau chimiquement combinée.

Bleus pour soie. — On opère comme plus haut, mais en chauffant vers 50°. La masse est précipitée par l'eau ; on lave le produit jusqu'à ce que l'eau commence à se colorer en bleu ; on sature la pâte par l'ammoniaque, et on séche le produit pour le pulvériser.

Bleus pour coton. — On opère à 100° ; la masse est saturée par la chaux, filtrée, et on évapore le sel de chaux ou on le transforme en sel de soude qu'on livre au commerce.

BLEUS DE DIPHÉNYLAMINE

Dans une chaudière munie d'un agitateur, on chauffe à 110° 25^{1/2} de diphénylamine; on ajoute peu à peu, en 1 heure, 50^{1/2} d'acide oxalique en élévant lentement la température à 125°, puis on maintient 8 à 9 heures à 130°. Il se dégage un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. L'opération finie, on ajoute 60^{1/2} d'eau bouillante et on fait marcher l'agitateur; on verse la masse dans 100^{1/2} d'eau bouillante et on brasse le tout 10 minutes; on soutire cette eau dont on récupère l'acide oxalique, on lave encore la masse à une ou deux eaux et on purifie le bleu en le dissolvant dans l'alcool, ajoutant de la soude alcoolique jusqu'à coloration rouge persistante, filtrant et précipitant le bleu par l'acide chlorhydrique. Le liquide alcoolique abandonné au repos, laisse encore déposer un peu de bleu impur; puis on en extrait l'alcool par distillation et on ajoute au résidu de l'eau pour séparer la diphénylamine qui est recueillie et distillée à la vapeur d'eau.

Un autre procédé pour purifier le bleu, consiste à laver le produit de la réaction avec un mélange de benzol à 50 p. 100 et d'alcool, qui dissout la diphénylamine; puis d'eau et de carbonate de soude qui dissout l'acide oxalique; on précipite par un traitement à la soude alcoolique et à l'acide chlorhydrique.

Les bleus de méthyl, éthyl et amyldiphénylamine se préparent de même, mais à la température de 110-115° seulement.

Les bleus sulfoconjugués de diphénylamine peuvent être préparés directement en partant de la diphénylamine, ou bien au moyen des bleus.

Par le premier procédé, on chauffe 18 à 20 heures, à 130° au plus, 1 p. de diphénylamine avec 2 à 3 p. d'acide oxalique et 1/2 p. d'acide sulfurique à 66°; après refroidissement, on dissout dans l'eau bouillante, avec de l'ammoniaque, on filtre et on précipite le bleu par l'acide sulfurique en petit excès; on le lave à l'alcool et on le redissout dans l'ammoniaque. Dans l'eau encore acide on trouve de la diphénylamine avec son dérivé sulfoconjugué, qui rentrent dans la fabrication.

Les bleus solubles se préparent, en partant du bleu à l'alcool, à peu de chose près comme les bleus de rosaniline.

PROCÉDÉ COUPIER

Le procédé Coupier revient, comme nous l'avons dit, à chauffer à 180° un mélange de nitrobenzine, d'aniline pour rouge, d'acide chlorhydrique et de tournure de fer; d'après Langc, la nitrobenzine n'agit que comme oxydant, car si on la remplace par l'orthochloronitrobenzine ou la nitronaphtaline, c'est toujours la fuchsine ordinaire que l'on obtient; de plus, la paratoluidine et la nitrobenzine ne donnent que de la phosphine et des couleurs brunes, et il faut la présence de l'aniline pour faire du rouge.

Les proportions indiquées par Würtz sont de 38^{kg} d'aniline pour rouge, 17 à 20^{kg} de nitrobenzine, 18 à 22^{kg} d'acide chlorhydrique et 2^{kg} de tournure de fonte, on chauffe 3 heures à 180°; on termine en agitant la masse devenue épaisse et montant à 195°.

On peut aussi, par exemple, pour 100^{kg} d'aniline, en saturer les deux tiers par l'acide chlorhydrique, évaporer jusqu'à 140°, ajouter le restant d'aniline, 50^{kg} de nitrobenzine et 3 à 5^{kg} de tournure de fer, puis chauffer à 185-195° en faisant marcher l'agitateur. La masse est épuisée à l'eau bouillante et la fuchsine est précipitée par le sel; les eaux mères sont distillées avec la chaux pour en extraire l'anilinoïde.

La fuchsine brute ainsi obtenue est traitée exactement comme celle à l'acide arsénique.

DÉRIVÉS OXYGÉNÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

TRIOXYTRIPHÉNYLMÉTHANE

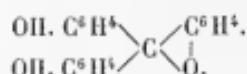
C'est la leucaurine ou leucodérivé de l'aurine, qui est engendrée par celle-ci par l'action de la poudre de zinc en solution acétique et précipitation par l'eau, dans laquelle elle est presque insoluble. Elle cristallise de l'alcool en aiguilles larges, incolores, brillantes, de l'acide acétique en prismes assez durs. Vers 130°, elle se colore en rouge sans fondre. L'anhydride acétique la transforme en dérivé triacétylé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'où il cristallise en longs prismes fusibles à 138-139°. Le chlorure de benzoyle donne un dérivé benzoylé. Par oxydation au permanganate en solution alcaline, la leucaurine se transforme en un produit rouge qui serait, non l'aurine, mais un dérivé quinonique de celle-ci, et qui se forme également dans la fabrication de la coralline; il se combine à l'acide sulfureux, et alors à 100° régénère l'aurine.

TRIOXYCRÉSYLDIPHÉNYLMÉTHANE

C'est l'acide leucorosolique obtenu, comme le précédent, en faisant agir la poudre de zinc sur l'acide rosolique dissous dans l'acide acétique. Il cristallise de l'alcool chaud et de l'éther en aiguilles soyeuses; son dérivé triacétylé fond à 148-149°; par oxydation, il donne un dérivé plus oxygéné que l'acide rosolique.

AURINE

L'aurine est le trioxytriphenylcarbinol, ou plutôt son anhydride :



On l'extrait du produit brut obtenu en chauffant le phénol avec les acides oxalique et sulfurique, par un traitement prolongé à l'alcool froid, en faisant

cristalliser le résidu insoluble. On l'obtient plus simplement par la pararosaniline, diazotée, en décomposant par l'eau le dérivé diazoïque. Nencki l'a obtenue en chauffant, à 120°, 10 p. d'acide formique, 30 p. de phénol et 40 p. de chlorure de zinc; le leucodérivé formé s'oxyde immédiatement à l'air. L'aurine forme des cristaux rhombiques, rouge foncé par transparence, bleu d'acier par réflexion; elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool chaud et l'acide acétique. Elle se dissout dans les alcalis en rouge, et est précipitée par l'acide chlorhydrique en aiguilles fines, qui se dissolvent dans le liquide chauffé et pas trop concentré, et cristallisent de nouveau par le refroidissement en un réseau de fines aiguilles oranges à reflets brillants.

Les sels de l'aurine sont peu stables et incristallisables; le sel de potasse est très soluble dans l'eau; les sels de plomb et d'argent sont des précipités brun rouge.

L'aurine se combine avec trois molécules d'ammoniaque; une combinaison se forme quand on sature d'ammoniaque gazeuse une solution alcoolique concentrée d'aurine, en aiguilles rouges qui perdent toute leur ammoniaque à l'air. A 140-150° l'ammoniaque aqueuse donne avec l'aurine un dérivé vraisemblablement monoamidé; ce produit doit se trouver dans la péonine ou coralline rouge. A 200°, ou à 180° avec l'ammoniaque alcoolique, on obtient la pararosaniline.

La méthylamine transforme l'aurine en triméthylpararosaniline; mais l'aniline donne l'azuline, produit différent des phénylpararosanilines.

L'aurine se combine aux acides; ces composés sont instables. Cependant l'acide sulfureux donne, en solution alcoolique saturée bouillante, des prismes ou octaèdres rouge minium à reflets mordorés, de la formule $C_8H^{14}O^2 \cdot H_2S^2O^2 + 8HO$ ou $C_8H^{14}O^3 \cdot H_2S^2O^3 + 4H_2O$, qui à 100° régénère l'aurine. On obtient aussi des combinaisons avec les bisulfites de potasse et de soude.

L'anhydride acétique se combine en donnant un dérivé diacétyle fusible à 168° et probablement $O\bar{H} \cdot C^6H^4 \begin{array}{c} < \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad C^2H^3O \end{array} C \begin{array}{c} < \\ \diagup \quad \diagdown \\ O\bar{H} \cdot C^6H^4 \cdot O \cdot C^2H^3O \end{array}$ décomposable par les alcalis ou l'acide sulfurique.

Le brome agit sur la solution acétique de l'aurine et il se forme un dérivé tétrabromé soluble dans les alcalis en violet, et qui teint la laine et la soie en violet foncé. Le sel d'argent est un précipité violet foncé qui, avec l'iодure d'éthyle, donne un éther diéthylique en petits cristaux rougeâtres fusibles à 110-115°.

L'acide nitrique fumant donne un dérivé tétranitré cristallisant de l'alcool en petites aiguilles brunâtres, fusibles à 140°, détonant facilement, solubles dans l'alcool, mais non dans l'eau, la benzine ou le chloroforme, se dissolvant en rouge foncé dans les alcalis et leurs carbonates; les sels de baryte et d'argent sont insolubles; ce dernier, avec l'iодure d'éthyle, fournit un éther diéthylique, fusible à 103°, et soluble dans l'alcool et la benzine, non dans l'eau ou les alcalis.

L'aurine se combine à la rosaniline en donnant un sel insoluble dans l'eau froide et qui teint la soie en rouge fuchsine.

En solution alcaline à l'air, l'aurine se décompose lentement en donnant la paradioxybenzophénone; il en est de même en solution aqueuse à 220-250°; on obtient alors en même temps du phénol.

On doit sans doute en rapprocher l'acide xanthophénique, obtenu en chauffant 5 p. de phénol et 3 p. d'acide arsénique sec, à 100° pendant 2 heures, puis à 125° pendant 6 heures : on fait dissoudre dans l'acide acétique à 7° B., on dilue, on précipite par le sel et on purifie par redissolution dans l'eau et précipitation par le sel. Il est soluble en jaune d'or dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, les acides, en rouge dans les alcalis, insoluble dans la benzine, et teint la soie en jaune.

ACIDE ROSOLIQUE

L'acide rosolique est presque insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans les acides; insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone, il se dissout facilement dans l'éther, l'acide acétique et l'alcool, surtout chaud, dont il cristallise en lamelles ou prismes courts, rouges, à reflets mordorés. Il se dissout dans les alcalis et se sépare par les acides sous forme d'une masse résineuse à reflets mordorés. Son histoire chimique ressemble beaucoup à celle de l'aurine.

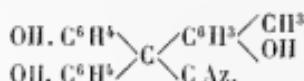
Sa solution alcoolique saturée d'ammoniaque gazeuse laisse déposer des aiguilles à reflets bleus, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau, et perdant de l'ammoniaque à l'air.

Les combinaisons avec les bases sont en général peu stables.

Le brome engendre un dérivé tétrabromé.

L'acide rosolique fournit, avec les bisulfites, une combinaison incolore.

Avec le cyanure de potassium, surtout en présence d'alcali, il donne une solution incolore, dont les acides précipitent l'acide hydrocyanorosolique



peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et les alcalis; avec l'anhydride acétique, il fournit un dérivé triacétylé fusible à 143°.

CORALLINE JAUNE

La coralline jaune a été découverte en 1839 par M. J. Persoz, qui céda ses procédés, tenus secrets, à MM. Guinon, Maruas et Bonnet, de Lyon; il l'obtenait en chauffant le phénol avec les acides oxalique et sulfurique. En 1861, ce même procédé fut découvert par Kolbe et Schmidt, qui le publièrent (1).

D'autre part, Runge, en 1837, Tschelnitz, en 1857, Aug. Smith, en 1858, Dusart, en 1859, obtenaient par l'oxydation des phénols bruts des couleurs rouges, qui ont depuis été identifiées avec la coralline.

Nous devons à Zulkowsky (2) l'étude des produits qui constituent la coralline; il obtenait celle-ci en chauffant, à 120-130°, un mélange de 10 p. de phénol, 5 p. d'acide sulfurique à 66° et 6 à 7 p. d'acide oxalique déshydraté; on arrête l'opération quand le dégagement de gaz se ralentit, c'est-à-dire au bout

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXIX, p. 169.

(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXCIV; t. CCII, p. 184.

d'environ 24 heures. Le produit encore chaud est versé dans un excès d'eau; il se précipite une masse résineuse; la liqueur renferme de l'acide phénolsulfureux, du phénol, de l'acide sulfurique; on sature par la chaux, on filtre, on évapore, et ce résidu chauffé avec de nouvel acide oxalique donne encore un peu de coralline.

La résine insoluble, formant environ 70 p. 100 du poids du phénol, est soumise à un courant de vapeur pour chasser l'excès de phénol, puis pulvérisée et dissoute dans la soude faible et chaude; après refroidissement, on sature rapidement d'acide sulfureux; le liquide se décolore, puis laisse déposer un précipité floconneux; après quelques heures on filtre et on sépare ainsi l'acide pseudorosolique, qui forme environ 70 p. 100 de la coralline brute.

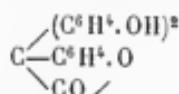
Le liquide filtré est chauffé à 70° au bain-marie et traité par un excès d'acide chlorhydrique, quand l'excès d'acide sulfureux s'est dégagé, on filtre pour séparer la combinaison sulfite des acides rosoliques cristallisés qui s'est déposée en cristaux rouge-minium; on lave ceux-ci et on les chauffe à 120° pour chasser l'acide sulfureux; on traite ensuite, par exemple, 1^{kg} de ce produit par 6 1/2 litres d'alcool à 60 p. 100 et on laisse cristalliser; aussitôt que l'on observe à la surface du liquide des cristaux rouges, on filtre sur un cône de platine et on lave avec de l'alcool à 50°; on obtient ainsi 21 p. 100 du poids dissous dans l'alcool d'un produit formé surtout de méthylaurine. L'eau mère est saturée d'acide sulfureux et laisse déposer la combinaison sulfite de l'aurine. La nouvelle eau mère est débarrassée d'alcool au bain-marie, le résidu dissous dans la soude et saturé d'acide sulfureux; il se sépare 12,5 p. 100 d'acide leucorosolique, sous forme de poudre rouge clair et cristalline. La solution traitée par l'acide chlorhydrique laisse encore déposer un peu d'acide rosolique mélangé à des produits résineux, dont on le débarrasse en chassant d'abord l'acide sulfureux par la chaleur, dissolvant le précipité dans l'alcool absolu et faisant passer un courant d'ammoniaque; il se sépare 3-4 p. 100 de méthylaurine à l'état de sel ammoniacal.

Tous ces précipités sont ensuite purifiés par cristallisation dans l'alcool à 60 p. 100.

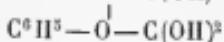
L'aurine ainsi obtenue a été décrite plus haut.

La méthylaurine est différente de l'acide rosolique dérivé de la rosaniline; en solution alcoolique, elle se combine à l'acide chlorhydrique gazeux en donnant des prismes rouge clair; chauffée avec l'eau à 240°, elle donne la dioxybenzophénone.

L'acide pseudorosolique ou la coralline-phtaline est une matière colorante teignant en orange; par oxydation, elle perd de l'hydrogène et donne la coralline-phtaléine dont la constitution est peut-être



Enfin, dans cette préparation, il se sublime sur les parois du vase de l'orthoxalate de phényle.

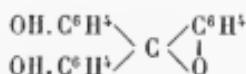


qui forme de belles aiguilles blanches fusibles à 126-127° en se décomposant légèrement.

La méthylaurine de Zulkowsky paraît identique à l'acide rosolique, lequel du reste n'a jamais été obtenu pur, étant toujours préparé à l'époque où on le fabriquait à l'aide de phénol impur dans lequel le crésyloïl dominait, accompagné de ses homologues.

ACIDE ROSOLIQUE DE LA FUCHSINE

En traitant la fuchsine par l'acide azoteux, Fischer a obtenu un dérivé diazoïque qui, par l'alcool, donne le triphényleméthane, et par l'eau, un acide rosolique dont la constitution serait :



avec un groupe méthyle substitué dans un des noyaux C^6H^4 . Pour le préparer, on dissout 500 g. de rosaniline dans un mélange d'un litre et demi d'acide chlorhydrique et un litre et demi d'eau; on filtre cette solution dans 450 litres environ d'eau froide et, en agitant, on verse peu à peu et lentement une solution de nitrite de potasse ou de soude jusqu'à ce que presque toute la rosaniline ait disparu; une goutte de liquide déposée sur du papier filtre doit encore montrer une zone extérieure à peine rosée. Le liquide est alors porté à l'ébullition et quand le dégagement de gaz a cessé, on filtre rapidement; par le refroidissement, il se sépare des cristaux d'acide rosolique qu'on redissout ensuite dans la soude; cette solution saturée d'acide sulfureux perd sa couleur rouge et laisse déposer les impuretés en gros flocons que l'on sépare par filtration, le liquide est traité par un acide minéral et chauffé pour chasser l'acide sulfureux; on obtient alors l'acide rosolique à l'état de pureté presque complète, on le fait cristalliser dans l'alcool ou on le dissout dans l'alcool pour le précipiter par l'eau.

CORALLINE ROUGE

Cette couleur, appelée également pécinine ou aurine R, paraît être une amide rosolique.

On l'obtient en chauffant au bain d'huile à 125-140°, en autoclave, 2 p. de coralline jaune avec 1 p. d'ammoniaque de densité 0,91; au bout d'une heure, on examine sur une tête si la nuance désirée est atteinte; le contenu de l'autoclave est alors versé dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et le précipité est recueilli sur un filtre.

La coralline rouge est presque insoluble dans l'eau, soluble en rouge dans l'alcool, en rouge foncé dans les alcalis; cette solution se décompose à l'air en passant au brun. La laque plombique est rouge foncé, les laques d'alumine et

de eaux sont orangées; on les obtient en traitant la solution aleoolique de couleur par les nitrates de ces bases.

On a eonsidéré la eoralline rouge comme formée d'un rosolate de rosaniline; mais ce eomposé, qui se prépare aisément en mélangeant la eoralline jaune dissoute dans un aleali avec la quantité équivalente de ehlorhydrate de fuehsine, est rouge pourpre à reflets mordorés, et déecomposé par les alcalis qui se combinent à l'acide rosolique en laissant la fuehsine insoluble; on ne peut donc pas confondre ees produits.

AZULINE

L'azuline a été déeouverte par M. J. Persoz en 1862, elle s'obtenait en eauffant à 180° un mélange de 5 p. d'acide rosolique avec 6 à 8 p. d'aniline; ee pro-eédé a été breveté le 21 juillet 1862, sous le n° 54910, par MM. Guinon, Marnas et Bonnet de Lyon. Elle a été rapidement détrônée par les bleus de rosaniline.

C'est une poudre à reflets euivrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'aleool en bleu; l'aeide chlorhydrique ne modifie pas cette solution; la soude donne une coloration orange; l'acide sulfurique donne une solution orange qui, par l'eau, précipite le bleu, et à chaud forme un dérivé sulfoeonjugué soluble, pré-
cipitable par le sel.

Ce bleu devrait, d'après la théorie, être analogue aux bleus de pararosaniline ou de diphenylamine; mais il est décomposé par la potasse aleoolique à eaud en donnant ses génératrices (Ch. Girard).

Maehenhauer a breveté en Allemagne (n° 29064 du 8 avril 1884) la préparation d'une couleur jaune qui se forme en eauffant l'azuline, dissoute dans 20 p. d'aeide acétique, avec 3 p. d'aeide nitrique : la couleur se sépare par le refroidissement. On peut aussi dissoudre l'azuline dans l'acide sulfurique, diluer et eauffer avec l'aeide nitrique, ses sels ou les nitrites.

PITTACALLE

Le pittacalle a été découvert en 1835 par Reichenbaeh dans ses remarquables reeherches sur les goudrons de bois; sa formule a été fixée par MM. A. W. Hofmann et Liebermann qui l'ont obtenu en oxydant les éthers méthylpyrogalliques contenus dans le goudron de hêtre, ou le mélange de pyrogallate et méthylpyrogallate diméthylique préparés par synthèse; on l'appelle aussi aeide eupittonique.

On dissout 2 molécules de pyrogallate diméthylique $\text{C}_6\text{H}_3^{\text{O}} \left(\text{OCH}_3 \right)_2$ et 1 molé-
eule de méthylpyrogallate diméthylique $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3^{\text{O}} \left(\text{OCH}_3 \right)_2$ dans l'aleool, on
ajoute la quantité théorique et un quart en plus de soude nécessaire pour
former la combinaison saline, et on eauffe 1/2 heure au bain d'huile à 200-220°.
La masse se eolore en vert, puis peu à peu en bleu; on peut accélérer le déve-
loppelement du bleu en ajoutant de temps en temps à la masse une goutte d'eau.
La masse se dissout en bien dans l'eau, les aeides en séparent une résine brun

rouge qui est l'acide brut; on le redissout dans l'alcool, on filtre, on évapore à sec, on reprend par l'alcool bouillant, on laisse refroidir et on mélange cette solution avec de l'éther qui précipite les cristaux rouge clair d'acide purifié.

Il est bon d'éliminer les éthers pyrogalliques non oxydés en agitant la masse avec de l'éther après avoir acidulé à l'acide chlorhydrique; on décante l'éther et on agite le liquide à chaud avec de la benzine bouillante, cette solution benzénique évaporée abandonne l'acide eupittonique qu'on purifie, comme il est dit plus haut.

R. Gottheil, à Berlin, a breveté (n° 9328 du 31 décembre 1878, cédé à Timmermann et Graetzel, et n° 13787 du 12 novembre 1880) la préparation en grand de cet acide avec les huiles lourdes de goudron de bois rectifiées qu'on traite par un alcali, par exemple 23 p. 100 de soude à 6-10 p. 100; on sépare les huiles neutres et on filtre à chaud, puis on précipite avec du sel à 25 p. 100; les éthers colorables se séparent cristallisés, la masse est pressée et mélangée avec une solution à 20 p. 100 de carbonate ou bicarbonate alcalin, puis traversée par un courant d'air jusqu'à ce qu'elle soit bleue; on redissout dans l'eau et on en extrait l'acide eupittonique.

L'acide se dissout en brun dans l'acide acétique cristallisable, mais l'alcool le précipite. En liqueur acide il teint les fibres animales en orange, en liqueur ammoniacale en bleu violet, surtout en présence de mordants d'étain.

Il fond à environ 200° en se décomposant.

Chauffé avec l'eau vers 260-270°, il donne le pyrogallate diméthylique et un produit non étudié cristallisé en fines aiguilles blanches.

L'anhydride acétique le transforme en un dérivé diacétyle, fusible à 265° et cristallisant de l'alcool en fines aiguilles jaunes.

L'anhydride benzoïque donne également un dérivé dibenzoylé, fusible à 232°.

L'acide eupittonique donne des éthers; celui de méthyle fond à 242°; celui d'éthyle à 202°.

Chauffé avec l'ammoniaque, il donne une triamine qui donne des sels bleus, et teint la soie en bain acide; la laine fixe mal la couleur, à moins qu'elle ne soit soufrée; le coton doit être mordancé en tanuin: on obtient ainsi des bleus.

L'acide se dissout dans les alcalis en donnant des sels bleus qui sont précipités en flocons par un excès d'alcali.

Le sel de soude $C^{25}H^{24}Na^2O^2$ s'obtient en mélangeant une solution alcoolique de l'acide avec une solution de soude, le précipité floconneux se transforme, par un repos de 24 heures, en un réseau de petits cristaux qui ont des reflets verts; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Les sels de potasse et d'ammoniaque ressemblent au sel de soude; par l'ébullition de sa solution, le sel ammoniacal perd son ammoniaque et il reste l'acide libre.

Les sels de baryte, de strontiane et de chaux sont obtenus par double décomposition et forment des aiguilles peu solubles.

Les sels de cuivre, de cobalt et de nickel cristallisent en aiguilles bleu foncé. Le sel de plomb forme des aiguilles rouge clair, ainsi que le sel de zinc; on

l'obtient en ajoutant l'acide cristallisé dans une solution du métal correspondant traitée par un excès d'ammoniaque.

En terminant l'histoire de l'aurine, nous citons le brevet suivant, d'après lequel se prépare le violet au chrome (exemple I).

Brevet allemand 49970, du 26 février 1889, à R. GEIGY. — Procédé de préparation de couleurs de triphénylméthane teignant les mordants.

L'invention a pour but la synthèse d'acides tricarboniques de l'aurine et de ses homologues par l'oxydation simultanée d'acide salicylique (ou β -crésotique de l'ortho-crésylo) avec un des dérivés suivants du méthanol, alcool méthyllique, aldéhyde formique, méthylal, acide dioxydiphényle (ou dicrésyl) méthanedicarbonique, en solution sulfurique concentrée et par l'acide nitreux.

Exemple I. — On dissout 2 p. d'acide salicylique dans 15 p. d'acide sulfurique concentré et 4 p. d'alcool méthyllique, et, dans le mélange chauffé à 60-70°, on incorpore 1 1/2 p. de nitrite de soude solide ; la solution mousse et devient orange foncé, puis prend un reflet métallique vert : on coule dans l'eau, on fait bouillir avec de l'eau les flocons rouges qui se séparent ; enfin, on redissout dans la soude et on chauffe jusqu'à ce que la couleur soit devenue carmin pur ; on précipite alors la couleur par l'acide chlorhydrique. C'est une poudre rouge à reflets verts, soluble dans la soude en rouge carmin, dans l'ammoniaque en brun, et dont les laques sont très vives ; celle de chrome est rouge violet et particulièrement résistante au savon.

II. — On dissout 1 p. de nitrite de soude solide dans 10 p. d'acide sulfurique concentré, on ajoute 2 p. d'acide salicylique puis 1/2 p. de solution à 30 p. 100 d'aldéhyde formique ou 0,4 p. de méthylal. On procède comme en I.

Ces deux méthodes donnent l'acide aurinetricarbonique.

Acide dioxydiphénylméthanedicarbonique. — On chauffe au bain-marie 2 p. d'acide salicylique et 1 p. d'aldéhyde formique brute à 30 p. 100, avec 8 p. d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que les fines aiguilles d'acide salicylique soient transformées en cristaux sableux lourds qu'on purifie par ébullition à l'eau. L'acide dioxydiphénylméthanedicarbonique ainsi formé fond à 238°. Il est à peine soluble dans l'eau bouillante mais très soluble dans l'alcool et l'éther.

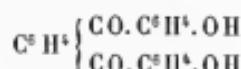
14 p. de cet acide avec 7 p. d'acide β -crésotique, 90 p. d'acide sulfurique concentré et 7 p. de nitrite de soude engendrent l'acide monométhylaurinetricarbonique.

L'acide β -crésotique donne de même un acide dioxydicrésylméthanedicarbonique qui, avec les acides salicylique ou β -crésotique, engendre les acides diméthyl ou triméthylaurinetricarbonique.

PHTALÉINES

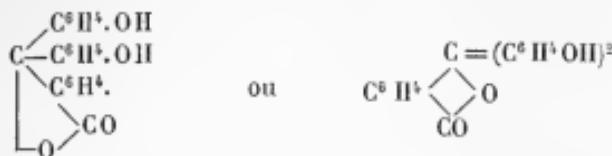
Les phtaléines sont des produits de condensation de l'anhydride phtalique avec les phénols ou les amines tertiaires aromatiques.

Leur découverte est due à M. Bäcyer (1) qui leur donnait d'abord la formule type, par exemple pour celle du phénol

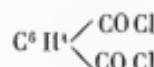


(1) *Berichte*, 1871, p. 457, 535, 658; 1874, p. 968; 1876, p. 1230. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1876, p. 1.

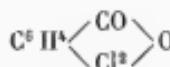
et qui les envisage aujourd'hui comme des dérivés du triphénylméthane



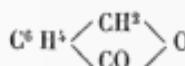
Lorsqu'on traite l'anhydride phtalique par le perchlorure de phosphore, on obtient le chlorure de phtalylc bonillant à 270°, dont la formule devrait être :



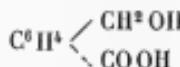
mais il se comporte le plus souvent comme s'il avait la formule :



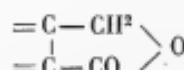
Les agents réducteurs le transforment en un corps auquel on a donné le nom de phtalide :



qui serait l'anhydride d'une sorte d'acide alcool



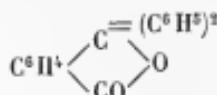
On a observé des réactions exactement parallèles avec l'acide succinique. Fittig a proposé de donner le nom de lactone à ce groupement particulier



dont on connaît un certain nombre d'exemples, que les carbones reliés entre eux fassent partie d'un noyau gras ou aromatique.

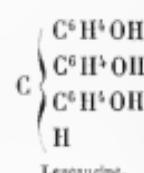
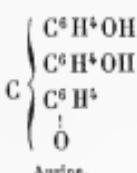
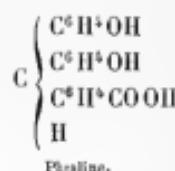
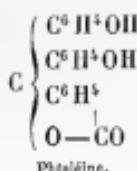
Les phtalcines seraient alors des dérivés de la phtalide, substituée par des groupements phénoliques ou dialkylamidophényliques.

Le type de ces dérivés serait la phtalophénone ou diphenylphtalide.

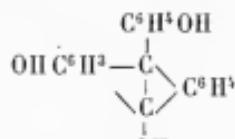
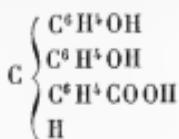


Par l'acide azotique elle donne un mélange de produits dinitrés dont par réduction, on peut au moyen de cristallisations répétées, isoler un dérivé diazidé, fusible à 179° ; l'acide nitreux transforme celui-ci en phénolphtaléine.

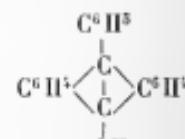
Par réduction, les phtaléines se transforment en phtalines ou dérivés de l'acide diphenylméthanebenzoïque ou triphénylméthanecarbonique. Cette réduction est comparable à celle de l'aurine en leucaurine.



L'acide sulfurique concentré transforme les phtalines en phtalidines qui sont des dérivés du phénylantranol.

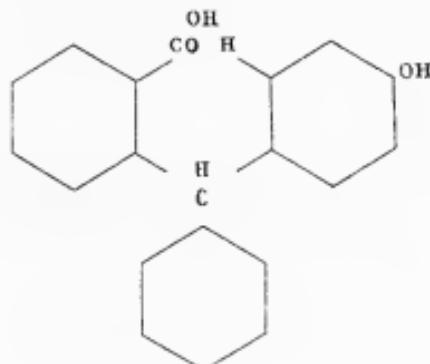


Phthalidine.

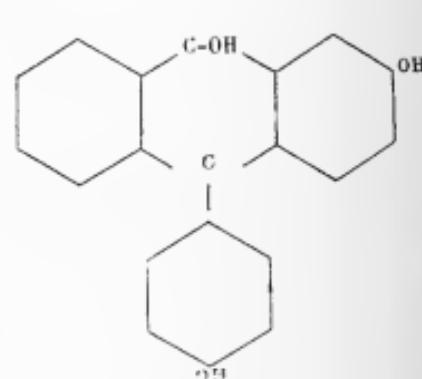


Phénylantranol.

Ces formules peuvent aussi s'exposer ainsi :

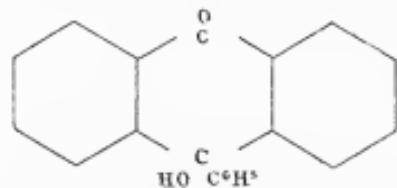


Phthalidine.

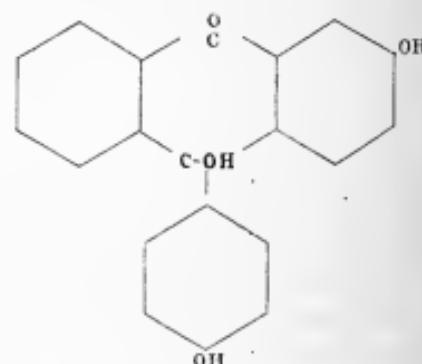


Phthalidine.

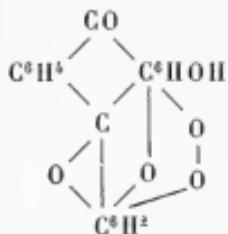
Les oxydants se comportent vis-à-vis des phtalidines en donnant des phtalidines comme vis-à-vis du phénylantranol qui donne du phényloxanthranol.



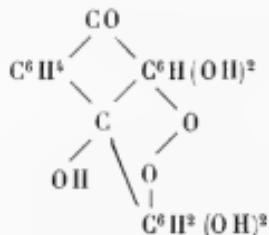
Phényloxanthranol.



La céruléine par exemple, est un anhydride :

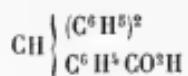


d'une phtalidéine pyrogallique oxydée



et la galléine est l'anhydride de la phtaléine.

Le point de départ des phtaléines est par conséquent l'acide triphénylméthane carbonique,



ACIDE TRIPHÉNÝLMÉTHANE CARBONIQUE

On l'obtient en traitant la phtalophénone ou diphenylphtalide par la potasse alcoolique concentrée à l'ébullition jusqu'à ce que tout soit transformé et que la solution ne précipite plus par l'eau : on ajoute alors de la poudre de zinc et on fait encore bouillir quelque temps. La liqueur est diluée d'eau, filtrée et additionnée d'un acide qui précipite l'acide triphénylméthanecarbonique. On le purifie par des cristallisations dans l'alcool chaud dont il se sépare en aiguilles fusibles à 155-157°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'acide acétique cristallisables ; on peut le sublimer sans décomposition en chauffant avec précaution. C'est un acide énergique qui décompose à chaud le carbonate de baryte. Les agents déshydratants le transforment en phénylantranol. Les oxydants, par exemple l'acide chromique en liqueur acétique, donnent la phtalophénone.

DIPHÉNÝLPHTALIDE OU PHTALOPHÉNONE

On ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium à un mélange de 80% de chlorure de phtalyle et de 320% de benzine purifiée par plusieurs cristallisations et par des traitements à l'acide sulfurique : ce mélange est chauffé à 40° ; la réaction dure environ 2 heures et nécessite 60 à 70% de chlorure d'aluminium : on distille la plus grande partie de la benzine et on fait bouillir le résidu visqueux à plusieurs reprises avec de l'eau et de la soude faible, jusqu'à ce qu'il soit solide et friable.

On le dissout alors dans l'alcool en ajoutant un peu de noir animal, et on filtre bouillant: par le refroidissement il cristallise en petites aiguilles incolores; et on en obtient 80 à 90 p. 100 du poids de chlorure de phthalyle employé.

On l'obtient aussi en chauffant l'anhydride orthobenzoylbenzoïque avec de la benzine et du chlorure d'aluminium.

Elle fond à 115°; elle se dissout dans une solution alcoolique concentrée de potasse ou de soude caustique en donnant le sel correspondant de l'acide triphénylecarbinolcarbonique, qui n'existe pas à l'état de liberté, régénérant aussitôt la diphenylphthalide.

L'acide sulfurique la dissout avec une coloration verte, qui passe au violet par la chaleur, avec formation d'un sulfophényloxanthranol.

En traitant la diphenylphthalide par 10 p. d'acide nitrique de densité 1,50 on obtient un mélange de deux dérivés nitrés, qui par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique donnent deux dérivés amidés que l'on sépare par cristallisation dans l'alcool: le moins soluble est un dérivé diparamidé qui fond à 179-180°; les eaux mères renferment une base fusible à 203°.

La diparamidotiphénylphthalide est insoluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'eau et la benzine, assez soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique concentré la transforme en anthraquinone. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique sans coloration, dans l'acide acétique en violet rouge.

Chauffée quelques heures avec l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique, elle donne une couleur verte qui paraît identique avec le vert de diméthylaniline-phthaléine.

TÉTRAMÉTHYLDIAMIDODIPHÉNYLENTALIDE

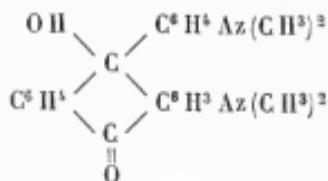
On l'obtient directement, d'après Fischer, en chauffant 2 molécules de diméthyylaniline et 1 molécule d'anhydride phthalique avec le chlorure de zinc, d'abord au bain-marie, puis à 120-125° : on l'obtient aussi avec le chlorure de phthalyle, mais il se forme en même temps du vert de phthalyle.

Ce composé forme des prismes fusibles à 190-191° degrés : il est très soluble dans la benzine et le toluène, assez dans l'éther, peu soluble dans l'éther de pétrole, l'alcool et l'alcool méthylique, insoluble dans l'eau. Les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique forment des sels très solubles, le picrate cristallise en aiguilles jaunes peu solubles.

Les agents réducteurs donnent la phtaline correspondante, fusible vers 200° et qui, par son caractère d'acide amidé, se dissout aussi bien dans les acides que dans les alcalis.

VERT DE PHTALYLE

Le vert de phthalyle est la tétraméthyldiamidodiphénylphthalidcine.



Dans une capsule de porcelaine, on mélange peu à peu, en agitant bien, 10 p. de chlorure de phthalyle, 12 p. de diméthylaniline, puis 10 à 12 p. de chlorure de zinc ; le mélange s'échauffe fortement à chaque addition de chlorure de zinc et se colore en vert ; on termine en chauffant quelques heures au bain-marie et agitant souvent. La masse épaisse est reprise par l'eau bouillante pour dissoudre le chlorure de zinc et chasser l'excès de diméthylaniline ; le résidu insoluble et refroidi est redissous dans un acide dilué ; on filtre, on précipite par la soude et on épouse par l'éther. Ce dernier est agité avec l'acide sulfurique faible ; on décante l'acide, on ajoute un excès de soude et on distille dans le vapeur d'eau pour éliminer la méthylaniline. On redissout le résidu dans l'acide sulfurique, on refroidit et on précipite par l'ammoniaque ; on lave et on fait cristalliser le résidu desséché dans un peu de benzine ; le composé précédent, diméthylaniline-phthaléine se dépose à l'état cristallisé. Le liquide est évaporé à sec et le résidu lavé à l'éther de pétrole chaud, qui laisse encore un peu de phthaléine insoluble ; par le refroidissement, il se dépose du tétraméthylamidodiphénylethane.

Le dissolvant est distillé et le résidu redissous dans l'acide chlorhydrique, évaporé à sec et chauffé dans une étuve au-dessus de 100° pendant quelques temps, pour transformer les dichlorhydrates en monochlorhydrates ; on redissout dans l'alcool et on précipite par fractions avec l'eau ; le sel du vert se dépose à peu près pur et est purifié par cristallisation dans l'alcool.

Ce monochlorhydrate forme des aiguilles vives peu solubles dans l'eau ; le chlorozincate, des aiguilles couleur laiton, assez solubles dans l'eau en vert, teignant la soie en un vert solide à la lumière.

La phthalidine correspondante s'obtient aisément en réduisant par la poudre de zinc le produit brut de la réaction du chlorure de phthalyle sur la diméthylaniline ; elle est assez soluble dans la benzine chaude, le toluène et le chloroforme, peu soluble dans les autres dissolvants, et cristallise en petits prismes durs et brillants, fusibles à 235-236° ; les oxydants et même le contact de l'air régénèrent le vert.

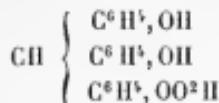
Ajoutons ici que le chlorure de l'acide salicylique, avec la diméthylaniline, donne un beau vert analogue.

PAROXYDIPHÉNYPHTALIDE

Elle a été obtenue par von Pechmann en chauffant à 115-120° l'acide orthobenzoylbenzoïque avec du phénol et du chlorure d'étain : elle fond à 155°. L'anhydride azotique la transforme en dérivé acétylé fusible à 135-136° ; le brome en un dérivé dibromé fusible à 196°, qui, chauffé avec l'acide sulfurique donne du dibromophénol et de l'anthraquinone. Fondue avec les alcalis, elle se scinde en acide benzoïque et paroxybenzophénone. Par les agents réducteurs elle donne la phthalidine correspondante, acide paroxytriphénylethaneorthocarbonique, cristallisant en aiguilles fusibles à 110°.

PHTALINE DU PHÉNOL

C'est l'acide diparoxytriphénylethaneorthocarbonique.



On l'obtient en faisant bouillir la phtaléine du phénol en solution alcaline avec de la poudre de zinc : après une heure et demie, on verse dans l'eau avec un excès d'acide chlorhydrique, et on chauffe à une douce chaleur jusqu'à ce que le précipité soit devenu cristallin ; on filtre, on lave, on redissout dans l'alcool et on précipite par l'eau.

Le produit cristallise en petites aiguilles blanches fusibles à 225°, à peine solubles dans l'eau. C'est un acide énergique qui attaque à chaud le carbonate de chaux ou de baryte en présence d'eau ; les oxydants le transforment en phtaléine du phénol. Le brome donne un dérivé tétrabromé fusible à 205°. L'ammoniaque n'agit pas à 200°, en solution aqueuse pas plus qu'alcoolique.

PHTALÉINE DU PHÉNOL

Ce composé a pris une certaine importance dans les laboratoires pour le titrage acidimétrique.

On le prépare facilement en chauffant 5 heures à 115-120° un mélange de 3 parties d'anhydride phthalique, 4 p. de phénol et 5 p. de chlorure stannique ; il faut éviter de chauffer davantage : quand la réaction est terminée, on chauffe la masse rouge brun au bain-marie, avec un peu d'eau ; on filtre et on traite la partie insoluble par du carbonate de soude. On filtre pour séparer l'oxyde d'étain et on précipite la phtaléine du liquide filtré par addition d'acide chlorhydrique.

On peut aussi faire la condensation par l'acide sulfurique. Pour cela, on mélange 250g^r d'anhydride phthalique avec 200g^r d'acide sulfurique concentré en chauffant pour faire dissoudre ; on refroidit à 15°, on ajoute 500g^r de phénol fondu et on chauffe 10 à 12 heures à 115-120° en ayant soin de ne pas dépasser cette température. La masse encore chaude est versée dans l'eau bouillante. On continue de chauffer en remplaçant l'eau évaporée, jusqu'à ce que l'odeur de phénol ait disparu. On laisse refroidir. L'eau mère évaporée laisse cristalliser l'acide phthalique non combiné qu'on peut ainsi récupérer. La masse grasse insoluble est épuisée par la soude caustique faible à l'ébullition, qui dissout la phtaléine et laisse les dérivés anhydres insolubles. On laisse refroidir, on précipite par l'acide acétique, on ajoute encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on abandonne 24 heures. La phtaléine se dépose alors à l'état de poudre grasse, suffisamment pure pour l'usage des laboratoires. On peut la purifier en la dissolvant à l'ébullition dans 6 p. d'alcool avec 1/2 p. de noir, dans un appareil à reflux, pendant une heure et demie : on filtre bouillant et on lave le filtre avec 2 parties d'alcool chaud ; on évapore le liquide aux 2/3 ; on mélange le restant par petites portions de 40° environ, chaque fois avec 8 p. d'eau, on agite vigoureusement d'une seule secousse, on laisse reposer quelques secondes et on jette sur une passoire qui retient des flocons de résine, tandis que l'on recueille un liquide trouble qu'on chauffe au bain-marie ; la phtaléine

se sépare alors en poudre cristalline tout à fait pure ; on en retire encore un peu, mais moins pure en chassant l'alcool des eaux mères et laissant refroidir. Le rendement peut atteindre 75 p. 100 du poids de l'anhydride phthalique.

La phthaléine du phénol est peu soluble dans l'eau et l'éther, assez soluble dans l'alcool surtout bouillant.

Fraîchement précipitée à l'état amorphe, elle se ramollit et fond dans l'eau bouillante, mais non à l'état cristallisé. Son point de fusion est situé vers 250-253°.

L'acide sulfurique froid dissout la phthaléine sans altération : à 100° il se fait un dérivé sulfoconjugué ; vers 200° il se forme de l'anthraquinone.

L'acide nitrique engendre des dérivés nitrés, ou par une action plus énergique des nitrophénols.

Brevet allemand 52211, du 3 septembre 1889, à la COMPAGNIE POUR L'ANILINE DE CLAYTON (près Manchester). — Procédé de préparation de phthaléines du phénol nitrées.

Baeyer avait déjà remarqué que l'action de l'acide nitrique sur la phthaléine du phénol donne naissance à des produits non pas dinitrés, mais encore plus avancés, en fait il se forme surtout la phthaléine tétranitrée fondant à 244°, qui est peu soluble dans les dissolvants usuels ; les sels alcalins sont des couleurs jaunes très solubles et particulièrement propres à la teinture des fibres animales. Le brevet indique trois modes de préparation :

1^e Traiter une solution de phthaléine dans l'acide sulfurique concentré, entre — 10° et + 10°, par un mélange d'acides sulfurique et nitrique, puis entre 20 et 30° par un pareil mélange ; précipiter le produit nitré par l'eau et le purifier par épuisement à l'acide acétique ;

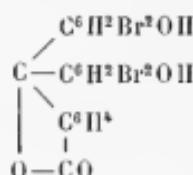
2^e Traiter la solution acétique de phthaléine du phénol par l'acide nitrique ou l'acide sulfurique et nitrique, ce qui donne une phthaléine dinitrée fondant à 196°, puis nitrer celle-ci par le mélange sulfurique et nitrique entre 20 et 30° ;

3^e Traiter la phthaléine du phénol entre 90 et 100° par l'acide sulfurique concentré et nitrer de l'acide sulfoconjugué formé par l'acide sulfurique et nitrique.

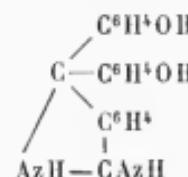
En chauffant à 150-160° la phthaléine avec cinq fois son poids d'anhydride acétique, on obtient un dérivé diacétyle, cristallisant de la solution méthylique en tables qui fondent à 143°.

Le perchlorure de phosphore transforme la phthaléine en diechlorodiphényl-phthalide, remplaçant les oxydryles phénoliques par du chlore.

Le brome donne un dérivé tétrabromé : pour le préparer on dissout 5 p. de phthaléine dans 20 p. d'alcool bouillant et on ajoute peu à peu 10 p. de brome dissous dans 10 p. d'acide acétique cristallisable. Par le refroidissement il cristallise 7,5 p. de dérivé tétrabromé et une portion reste encore dissoute et peut être récupérée par évaporation. Ce composé cristallise en petites aiguilles incolores fusibles vers 220-230°, et est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisables. Il se dissout en violet dans les alcalis ; son dérivé diacétyle fond à 134° ; il ressemble beaucoup à la phthaléine du phénol ; le brome est renfermé uniquement dans les groupes phénoliques ; sa formule est :



En chauffant pendant trente-deux heures à 170-180° 1 p. de phthaléine avec 10 p. d'ammoniaque aqueuse, on obtient un liquide jaune qui, par l'addition d'acide chlorhydrique, donne un précipité de diimidophénolphthaléine :



On purifie ce produit par dissolution dans l'alcool en présence du noir animal; on filtre et on évapore l'alcool en ajoutant de temps en temps un peu de benzine; on laisse cristalliser. On obtient des aiguilles incolores fondant à 265-266°; peu solubles dans l'eau, la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole, très solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acétone et l'acide acétique glacial, donnant un dérivé acétylé, et jouissant de propriétés acides faibles.

La tétrabromophthaléine, dans les mêmes conditions, donne un dérivé tétrabromodiimidé fondant à 280°, dont la combinaison tétracétylée fond à 241°.

La phthaléine du phénol est un acide faible; ses sels sont mal caractérisés. Les alcalis caustiques ou carbonatés la dissolvent facilement; cette solution est violette en couche mince, rouge en couche épaisse; au spectroscope on observe en liquide dilué une bande d'absorption dans le vert, à la limite du jaune; par une concentration plus forte l'absorption s'étend au violet. Un excès d'alcali décolore la solution à la longue; la chaleur ou l'addition d'un acide rétablit la couleur; on suppose que la solution décolorée renferme l'acide dioxytriphenyl-carbinolcarbonique. Les acides décomposent cette combinaison en décolorant le liquide, aussi la phthaléine est-elle usitée pour les titrages alcalimétriques; les carbonates ont une réaction alcaline, mais les bicarbonates sont neutres à la phthaléine; celle-ci offre le grand avantage sur le tournesol de virer nettement avec les acides organiques, dont les sels alcalins rendent le tournesol bleu et laissent la phthaléine incolore; c'est ainsi que la phthaléine est indispensable pour titrer l'acide tartrique, formique, acétique, caproïque, etc., pour lesquels le terme de saturation est incertain avec le tournesol; par contre, l'ammoniaque ne se laisse pas bien titrer à la phthaléine, surtout à chaud où sa combinaison avec la phthaléine est instable; on peut même obtenir la phthaléine cristallisée en faisant bouillir sa solution potassique avec du sel ammoniac. La chaux et la baryte donnent également des solutions violettes, mais les combinaisons métalliques sont en général instables et insolubles; la laque d'argent seule est assez stable et forme un précipité violet.

BENZOLRÉSORCINE-PHTALÉINE

Ce composé, isomérique avec le précédent, se forme en chauffant une heure l'acide orthobenzoylebenzoïque avec moitié de son poids de résorcine à 195-200° au bain d'huile. Il est peu soluble dans l'eau et l'éther de pétrole, assez soluble dans les autres dissolvants, et fond à 113-114°; mais après fusion et solidification

son point de fusion monte à 175-176°. Il se combine à 2 molécules de chloroformé en donnant des cristaux peu solubles dans ce dissolvant. Le dérivé acétylé fond à 237°. Le brome donne un dibromure fusible à 219°. La phtaline correspondante fond à 184°.

BENZOLPYROGALLOLPHTALÉINE

On l'obtient par le même procédé que la précédente : elle fond à 189-190°; elle est à peine soluble dans l'eau et l'éther de pétrole, se dissout dans les alcalis en vert passant au brun, dans l'acide sulfurique en rouge brun : elle cristallise en solution acétique en lamelles renfermant 2 molécules d'acide acétique. Son dérivé acétylé fond à 231°.

PHTALÉINE DU CRÉSYLOL

On la prépare en chauffant à 120-125° 2 p. d'orthocrésylol, 3 p. d'anhydride phtalique et 2 p. de perchlorure d'étain, on distille l'excès de crésylol dans la vapeur d'eau surchauffée, on dissout le restant dans la soude et on précipite par l'acide chlorhydrique dilué; le précipité est redissous dans la soude faible, la solution filtrée est versée dans l'acide chlorhydrique étendu; la phtaléine recueillie sur un filtre est dissoute dans l'alcool bouillant en présence d'un peu de noir, puis ce liquide filtré est versé en mince filet dans l'eau; enfin on fait cristalliser ce produit dans l'alcool.

Elle ressemble beaucoup à celle du phénol, mais ses solutions alcalines sont plus bleuâtres. Elle fond à 213-214°; le dérivé diacétylé fond à 73-75°, le dérivé dibenzoylé à 193-196°. Le brome donne un composé dibromé fusible à 255°.

La phtaline correspondante fond à 217-218° et son dérivé diacétylé à 138-140°. L'éthylphénol $C_8H^5.C^6H^4.OH$ donne une phtaléine analogue.

NAPITOLPHTALÉINE

On la prépare en chauffant le chlorure de phtalylique avec l' α -naphtol, sous forme de cristaux bruns solubles en bleu dans la potasse.

En chauffant l'anhydride phtalique avec l' α -naphtol on obtient l'anhydride du composé précédent, insoluble dans la potasse.

HYDROQUINONE-PHTALÉINE

En chauffant à 120-130° l'anhydride phtalique avec l'hydroquinone et 2 ou 3 p. de bichlorure d'étain, on obtient une phtaléine qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool, en présence de noir. Elle fond à 226-227°, et se dissout dans les dissolvants usuels, surtout chauds, sauf dans l'eau et l'éther de pétrole. Son dérivé diacétylé fond à 210°.

Les alcalis la dissolvent en violet foncé passant peu à peu au brun.

Les acides chlorhydrique et sulfurique la dissolvent avec coloration rouge.

ORCINE-PHTALEINE

Elle s'obtient avec l'orcine et l'anhydride phthalique en présence d'agents déshydratants; elle est insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine, le toluène, soluble dans les autres dissolvants; son dérivé diacétylé fond à 220°; elle se dissout en rouge dans les alcalis; en présence d'ammoniaque elle paraît donner un dérivé amidé. Elle se combine à 1 molécule d'acide chlorhydrique. Le brome la transforme en dérivé tétrabromé insoluble dans la plupart des dissolvants. La phtaline donne un dérivé diacétylé fusible à 211°.

CRÉSORCINE-PHTALEINE

La crésorcine, ou lutorcine de Vogt et Henninger, donne avec l'anhydride phthalique une phtalcine qui non seulement est jaune et fluorescente comme son homologue inférieur la fluorescéine, mais donne un dérivé tétrabromé rose comparable à l'éosine. Son dérivé acétylé est incolore, cristallise et fond vers 260°:

 β -ORCINE-PHTALEINE

La β -orcine se combine à l'anhydride phthalique en présence d'acide sulfurique, en donnant une phtaleine comparable à celle de l'orcine et non une fluorescéine.

PHLOROGLUCINE-PHTALEINE

En chauffant six à huit heures à 165-170°, poids égaux de phloroglucine et d'anhydride phthalique, on obtient par épuisement à la soude et précipitation par l'acide sulfurique des flocons bruns formés surtout d'un composé non étudié et d'une certaine quantité de phtaleine qu'on extrait par un épuisement à l'eau bouillante. Elle est insoluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone; les alcalis donnent une solution orangée non fluorescente.

La phtaline correspondante est une huile épaisse qui se solidifie au bain-marie en une masse amorphe, et qui se dissout sans coloration dans les alcalis, mais cette solution se colore à l'air.

DIRÉSORCINE-PHTALEINE

La dirésorcine se combine à 120° à l'acide phthalique en présence d'acide sulfurique : il se forme une phtaleine incolore, soluble dans l'eau, devenant bleue par la potasse, et une phtaline insoluble, soluble dans la potasse en bleu : cette solution se décoloré par la dilution, et chauffée, devient violette, se décolorant de nouveau par le refroidissement.

FLUORESCÉINE

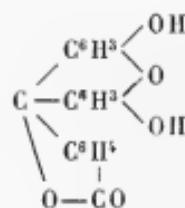
C'est la phtaleine de la résorcine.

D'après Bacyer, qui l'a découverte en 1871, on chauffe au bain d'huile, à 195-

200°, 5 p. d'anhydride phthalique avec 7 p. de résorcine jusqu'à ce que la masse soit devvenue solide; après refroidissement le produit est pulvérisé, traité par l'eau bouillante, lavé à l'alcool qui dissout un produit résineux, enfin dissous dans la soude faible. Cette solution est précipitée par l'acide sulfurique dilué et la masse agitée avec l'éther, qui dissout très facilement la fluorescéine à l'état hydraté; l'éther décanté est mélangé d'alcool absolu et distillé; la fluorescéine se dépose à l'état cristallisé sur les parois du ballon.

Un autre mode de purification plus simple consiste à la traiter par une quantité de soude bouillante insuffisante pour tout dissoudre; une grande partie des impuretés reste insoluble. La liqueur filtrée sur une toile est traitée par le chlorure de calcium et filtrée pour séparer un précipité brun foncé; le liquide est débarrassé de chaux par le phosphate de soude (ce qui extrait encore quelques impuretés), enfin la liqueur filtrée est précipitée par un acide et donne alors la fluorescéine pure.

A l'état précipité la fluorescéine a pour formule $C^{20}H^{14}O^6$ qui est celle de la phtaléine de la résorcine; elle est alors très soluble avec fluorescence verte dans l'alcool, et dans l'éther sans fluorescence. Par la dessiccation elle perd 1 molécule d'eau et se transforme en fluorescéine ordinaire $C^{20}H^{12}O^5$, ou :



Celle-ci est à peine soluble dans les dissolvants ordinaires; elle se dissout surtout dans l'acide acétique concentré et chaud. La chaleur la décompose vers 290°.

Les alcalis la dissolvent facilement; ses solutions sont jaunes avec fluorescence verdâtre très énergique; les carbonates alcalins et un grand nombre de sels alcalins à réaction bleue sur le tournesol, la dissolvent également surtout à l'état précipité. Toutes ces combinaisons, quoique parfaitement définies, paraissent incristallisables; l'eau de chaux et de baryte la dissolvent également avec fluorescence.

La phtaline correspondante s'obtient en réduisant la phtaléine alcaline par la poudre de zinc; elle reste après évaporation de l'éther sous la forme d'un vernis incolore.

L'acide sulfurique dissout la fluorescéine sans altération, même à une douce chaleur; dans certains cas on obtient une combinaison.

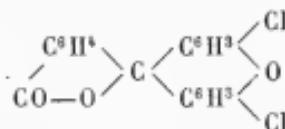
La phtalidine ne se forme qu'à une haute température.

L'acide nitrique donne des dérivés di- et tétranitrés.

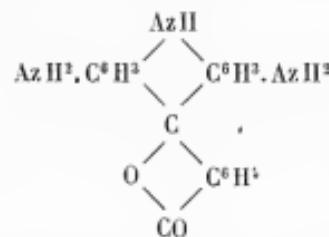
L'anhydride acétique fournit un dérivé diacétyle incolore, insoluble dans les alcalis, l'éther et la benzine, peu soluble dans l'alcool et fusible vers 200°. Le chlorure de benzoyle donne un dérivé dibenzoylé peu soluble dans l'alcool et l'éther, fondant à 215°.

Le bromure d'éthyle en présence d'alcool agit à 120° sur la fluorescéine potassique, en produisant la monoéthylfluorescéine, aiguilles jaunes fusibles à 155°; avec la fluorescéine argentique on a la diéthylfluorescéine, tables jaunes solubles dans l'alcool avec fluorescence jaune et insolubles dans les alcalis.

Le perchlorure de phosphore transforme la fluorescéine en un chlorure fondant à 252°, qui a pour formule :



L'ammoniaque sous pression engendre un composé imidoamidé, qui est un véritable dérivé de l'acridine.



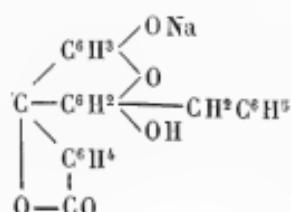
La fluorescéine teint la soie et la laine en un jaune paille à fluorescence verte dépourvue de solidité. Pendant quelque temps on a livré sous le nom d'uranine la fluorescéine disodique, sous forme d'une poudre jaune brun soluble dans l'eau. La fluorescéine n'a pas d'affinité pour les mordants.

On a également vendu sous le nom d'uranine la monométhylfluorescéine, qui donnait en teinture des nuances plus jaunes avec une fluorescence plus pure de couleur que celle de la fluorescéine.

BENZYLFLUORESCÉINE

La benzylfluorescéine a été brevetée d'une part par MM. Ch. Girard, E. Willm et G. Bouchardat, le 7 juillet 1876, et d'autre part décrite par Reverdin (*Moniteur scientifique*, 1877, p. 860); celui-ci l'obtenait en chauffant à 130-140°, 1% d'acide phthalique avec 460% d'acide sulfurique, puis ajoutant peu à peu 1% de résorciné, 1% de chlorure de benzyle et 460% d'acide sulfurique, chauffant d'abord quatre heures au bain-marie, puis douze heures à 135-145°, tant qu'il se dégageait de l'acide chlorhydrique. Le produit est purifié par dissolution dans la soude, précipitation par l'acide chlorhydrique et lavage à l'eau; on le dissout enfin dans le carbonate de soude et on évapore à sec. Il est alors très soluble dans l'eau et l'alcool, avec fluorescence verte.

Il a pour formule :



On le prépare en petite quantité pour la teinture de la soie, et quelquefois de la laine; il donne des jaunes assez beaux et solides.

Ses dérivés bromés, iodés et nitrés sont de belles couleurs.

DÉRIVÉS HALOÏDES DE LA FLUORESCÉINE

La fluorescéine donne de belles couleurs avec les métalloïdes halogènes; ces derniers sont bi- ou tétrasubstitués.

On peut introduire le métalloïde soit à l'état libre, en opérant en solution acétique ou sulfurique, soit à l'état naissant, en le dissolvant dans un alcali, ajoutant la solution alcaline de fluorescéine et précipitant le tout par un acide. C'est cette dernière méthode qui a prévalu; elle a été brevetée par MM. Ch. Girard, E. Willm et G. Bouchardat en France sous le n° 443695 du 7 juillet 1876, additions du 26 juillet et 25 septembre 1876, et en Allemagne sous le n° 2618 du 4 août 1877.

AURÉOSINE C

L'auréosine C est la tétrachlorofluorescéine. Elle se prépare en dissolvant 1^{1/2} de fluorescéine dans 10^{litres} d'eau avec la quantité nécessaire de soude caustique, ou plutôt un léger excès, ajoutant une solution d'hypochlorite de soude renfermant 1^{1/2},7 de chlore actif, et décomposant par l'acide chlorhydrique. Le produit est lavé et redissous dans un alcali.

La solution de ce produit teint la laine et la soie en orange rosé, très beau, nuance crevette.

Les éosines au brome et à l'iode ne diffèrent pas de l'éosine et de l'érythrosine.

MONOBROMOFLUORESCÉINE

En traitant 1 molécule de fluorescéine en suspension dans 4 fois son poids d'alcool, par 1 molécule de brome, et lavant le produit à l'acide azotique faible, on a un composé soluble dans les alcalis en rouge avec fluorescence verte.

DIBROMOFLUORESCÉINE

En opérant comme plus haut, mais avec 2 molécules de brome, on a la dibromofluorescéine fusible vers 260-270°, soluble dans les alcalis en rouge orange, et qui a un moment été vendue comme orangé de fluorescéine; elle est peu soluble dans l'alcool.

TÉTRABROMOFLUORESCÉINE

Cette couleur a été découverte par Baeyer, en 1874; elle a été vendue sous les noms d'éosine jaunâtre, d'éosine A, d'éosine GGF, d'éosine A extra, d'éosine soluble à l'eau; c'est le sel de soude ou de potasse de la fluorescéine tétrabromée.

L'éosine s'est préparée au début en délayant la fluorescéine dans 4 p. d'acide acétique cristallisable, et ajoutant la quantité calculée de brome dissoute dans 4 à 5 p. d'acide acétique ; on peut aussi opérer en présence d'alcool, à la condition de refroidir énergiquement. On préfère aujourd'hui bromer par un mélange de bromures et de bromates, obtenu en dissolvant le brome dans la soude et chauffant pour détruire l'hypobromite formé. Ce procédé a été indiqué en premier lieu par MM. Ch. Girard, Willm et Bouchardat, qui ont préparé des dérivés bromés et iodés de la fluorescéine à l'aide d'un mélange de bromures ou iodures et de chlorates, ou de bromates, ou d'acide arsénique, en présence d'acide acétique, ou en mélangeant, comme on le fait aujourd'hui, la solution alcaline de brome à la solution sodique de fluorescéine, et décomposant le tout par un acide. La bromuration en présence d'acide acétique donne incontestablement des nuances plus belles, mais les ouvriers sont exposés à absorber des vapeurs de brome, et par suite on ne l'emploie plus que rarement.

L'éosine fraîchement précipitée de ses solutions est un précipité rougeâtre amorphe, insoluble dans l'eau, peu soluble dans le chloroform, la benzine et l'acide acétique cristallisable chaud, assez soluble dans l'alcool chaud ; elle cristallise de ce dernier en une combinaison renfermant 4 molécules d'alcool qui se dégage à 100° ; l'éosine cristallisée est moins soluble dans les dissolvants qu'à l'état amorphe. Sa solution dans l'alcool est rouge orange et n'a pas de fluorescence, mais la moindre trace d'alcali développe la fluorescence. L'éther dissout aisément l'éosine libre.

L'anhydride acétique à 140° donne un dérivé diacétyle incolore qui devient rouge vers 180° et fond à 275°.

L'acide sulfurique concentré dissout l'éosine en jaune clair ; si l'on chauffe à l'ébullition, le liquide se colore en rouge cerise avec dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique, et laisse déposer par addition d'eau un précipité violet foncé ; celui-ci est redissous dans un alcali faible et additionné de potasse alcoolique qui précipite un sel de potasse bleu formé d'une couleur qui est probablement la phthalidéine de la résorcine heptabromée $C^{20} H^{13} Br^7 O^{10}$: on peut obtenir ce produit cristallisé en le séparant de son sel par un acide et le dissolvant dans l'acétone ; par l'ammoniaque et la poudre de zinc sa solution devient rouge, puis incolore, et se recolore en bleu à l'air.

Les alcalis dissolvent l'éosine ; en présence de poudre de zinc la solution est décolorée, et les oxydants régénèrent l'éosine.

Les sels alcalins de l'éosine sont solubles dans l'eau ; les sels alcalino-terreux sont peu solubles ; les sels métalliques sont insolubles et forment de belles laques dont plusieurs sont utilisées en peinture ou pour les papiers peints.

L'éosinate de potasse $C^{20} H^6 Br^4 O^5 K^2 + 6 H_2O$, s'obtient en dissolvant l'éosine fraîchement préparée et humide dans de la potasse diluée, ajoutée peu à peu jusqu'à ce que tout soit dissous ; si la solution renferme un excès de potasse, elle devient aussitôt foncée ; il vaut mieux laisser un peu d'éosine non dissoute qu'on sépare par filtration ; on évapore au bain-marie et on laisse cristalliser.

Les cristaux ainsi obtenus sont confus, mais en général offrent la forme de prismes, à reflets bleus ou vert jaunâtres ; ils renferment 6 molécules d'eau qui se dégagent à 120°.

On les purifie en les dissolvant dans 1/2 p. d'eau chaude et ajoutant 1 p. d'alcool, on filtre et on abandonne au repos. Le sel cristallise alors en lamelles renfermant 3 molécules d'eau; elles sont rouges par transparence, bleues ou mordorées par réflexion; leur poudre est rouge. L'éosinate de potasse cristallise de l'alcool absolu en aiguilles groupées en faisceaux et renfermant probablement 1 molécule d'alcool. Il se dissout dans 1/2 p. d'eau froide et dans 11 p. d'alcool. Sa solution est rouge orange avec fluorescence verte, qui s'exalte en présence d'alcool; au spectroscope on observe une bande d'absorption dans le vert.

Fondu avec du chlorhydrate d'aniline, l'éosinate de potasse donne une couleur bleue soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

On remplace souvent le sel de potasse par le sel de soude ou d'ammoniaque; nous indiquerons plus loin leur mode de préparation.

Le sel de chaux est assez soluble dans l'eau.

L'éosine forme facilement des laques, à savoir :

Rouge orangé avec l'alun, le sulfate de zinc, le chlorure stanneux, les chlorures ferreux et ferrique, le nitrate de cobalt, le sulfate de manganèse, le nitrate de bismuth, le chlorure de baryum;

Rouges avec le nitrate d'argent, les sels de plomb;

Brun rouge avec les sels de cuivre.

Les laques de zinc et d'alumine ont pris une certaine importance industrielle comme couleurs à l'huile à appliquer sur les jouets ou objets en caoutchouc; elles ne sont pas assez solides à l'eau et sont peu résistantes à la lumière.

L'éosine s'emploie beaucoup pour la teinture de la soie, à qui elle communique une couleur rose à reflets jaunes. On l'emploie aussi pour la teinture de la laine et la coloration des papiers.

La plupart des encres rouges de choix du commerce se font avec une dissolution de 150^{gr} d'éosine par litre, additionnée d'un peu de gomme du Sénégal; mais cette encre n'a pas les qualités de l'ancienne encre au carmin dissons dans l'ammoniaque, au point de vue de la résistance aux lavages et à la lumière.

Réactions de l'éosine. — Solution aqueuse rose avec fluorescence vert jaunâtre, non modifiée par les alcalis;

Par les acides, précipité orangé soluble en jaune dans l'éther; celui-ci repasse la couleur à l'eau alcaline;

Par le chlorure de chaux, décoloration;

Laques avec les sels métalliques.

Les agents réducteurs, poudre de zinc et ammoniaque, amalgame de sodium, décolorent la solution qui se recolorise aussitôt à l'air avec fluorescence; si l'on chauffe, la solution reste incolore, et par une goutte de permanganate régénère la fluorescence.

L'acide sulfurique concentré dissout la couleur sèche en orange; si on chauffe, on a des vapeurs d'acide bromhydrique et une solution rouge cerise; en présence d'un peu de bioxyde et de manganèse, on observe la formation de vapeurs de brome.

MONOÉTHYLÉOSINE

Ce produit s'appelle érythrine, primerose à l'alcool, éosine à l'alcool.

Baeyer l'a obtenue en chauffant 4 à 5 heures à 140-150°, en tubes scellés, l'éosinate de potasse avec le sulfovinate de potasse et 15 p. d'alcool; le produit refroidi est traité par l'eau, qui dissout l'éosine inattaquée et laisse la primerose insoluble. On l'obtient aussi en chauffant l'éosinate de potasse avec de l'alcool et du bromure d'éthyle à 120°, mais le produit est moins pur.

La primerose est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout bouillant, et encore micux dans l'acide acétique cristallisable et le chloroforme.

Son sel de potasse $C^{22}H^9Br^+O^5K + H^2O$ forme de beaux cristaux à reflets mordorés; sa poudre est rouge. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool absolu, et se dissout surtout dans l'alcool à 50° chaud; cette solution concentrée est orange et par dilution devient rose avec une fluorescence vert-jaune, que l'alcool exalte.

Les réactions sont à peu près celles de l'éosine, à laquelle la primerose ressemble beaucoup, sauf que les nuances qu'elle fournit tirent plus vers le violet.

La laque d'argent en suspension dans l'eau est rouge par réflexion et violette par transparence; elle est très soluble dans l'acide acétique. La laque de plomb lui ressemble beaucoup.

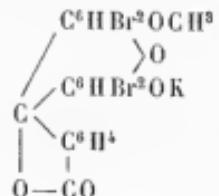
En faisant agir le bromure ou l'iode d'éthyle sur la laque argentique de l'éosine en présence d'alcool, on obtient un isomère incolore de l'érythrine à peine soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans l'acide acétique cristallisable; les alcalis le dissolvent en petite proportion, avec une coloration jaune.

DIÉTHYLÉOSINE

Ce produit se forme en même temps que l'érythrine et peut être séparé par son insolubilité dans la potasse alcoolique faible. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble dans le chloroforme et l'acide acétique cristallisable; la potasse, même bouillante, ne l'attaque pas; l'acide sulfurique concentré le transforme en éosine.

MÉTHYLÉOSINE

On l'obtient d'après Bindschaedler, en chauffant 4 heures au bain-marie au réfrigérant à reflux, 5% d'éosine, 10% d'alcool méthylique pur et 9% d'acide sulfurique à 66°; on verse le produit dans une grande quantité d'eau glacée, on filtre et on reprend par la potasse faible bouillante pour avoir le sel monopotassique.



Celui-ci se dissout aisément dans l'alcool à 50 p. 100. Le produit libre est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans le chloroforme, et cristallise en aiguilles rouges à reflets verts; du reste il ressemble énormément à l'éthyléosine.

On peut aussi obtenir la méthyléosine et l'éthyléosine en bromant la méthyl- ou éthyl-fluorescéine.

DIIODOFLUORESCÉINE

Découverte par Nölting, en 1875, elle a porté les noms de jaune d'Orient, pyrosine J, dianthine G, érythrosine G ; elle s'obtient en traitant la fluorescéine dans l'alcool par deux molécules d'iode ou bien en traitant par un acide le mélange d'iode et de fluorescéine dissous dans un alcali.

Le produit libre est un précipité jaune brun. L'acide sulfurique le dissout en jaune brun, et à chaud en dégage de l'iode.

Le sel de potasse est soluble dans l'eau en rouge cerise sans fluorescence ; un excès d'alcali ne modifie pas la nuance.

TÉTRAIODOFLUORESCÉINE

On l'appelle aussi érythrosine B (Société par actions de Berlin), érythrosine (Höchst), eosine J. (fabrique Badoise), pyrosine B (Monnet), primerose soluble (Durand et Huguenin), dianthine B, rose B à l'eau (Bindschaedler).

On la prépare en traitant par un acide le mélange de fluorescéine et d'iode dissous dans un alcali.

Le sel de potasse forme une poudre brune, soluble dans l'eau en rouge sans fluorescence, dans l'alcool avec légère fluorescence orange ; les acides donnent un précipité orange ; l'acide sulfurique une dissolution jaune qui dégage de l'iode à chaud ; le chlorure de chaux décolore peu à peu le produit. Le chlorure stannieux donne une laque rouge. Le produit teint la soie en rouge plus violacé que l'eosine.

NITROFLUORESCÉINES

On dissout la fluorescéine dans l'acide sulfurique concentré et on ajoute un peu d'acide nitrique concentré en refroidissant ; en versant dans l'eau on obtient surtout le dérivé dinitré. En dissolvant la fluorescéine dans l'acide nitrique fumant et glacé, la réaction est violente et donne le dérivé tétranitré.

La dinitrofluorescéine est une poudre jaune clair ; elle se dissout dans les alcalis en rouge brun sans fluorescence, mais cette solution devient bientôt bleue et alors donne par les acides un précipité d'hydrate qui se dissout de nouveau en bleu dans les alcalis. Cet hydrate est soluble dans l'éther.

La tétranitrofluorescéine est une poudre orange détonant à chaud, soluble dans l'eau bouillante en rouge, teignant la soie en rouge orange, et qui peut cristalliser en prismes jaunes clair ; sa solution alcaline est orange brun sans fluorescence.

DINITRODIBROMOFLUORESCÉINE

On la prépare d'habitude en nitrant la dibromofluorescéine au moment de sa

mise en liberté; elle cristallise en aiguilles jaunes peu solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Le sel de potasse forme une poudre cristalline brune assez soluble dans l'eau, en rouge orange avec faible diéhroïsme vert; cette solution n'est pas modifiée par la soude.

L'acide sulfurique dissout la couleur en jaune; par la chaleur il se dégage du brome.

Le sel de soude ressemble au sel de potasse. Le sel d'ammoniaque forme une poudre rouge.

Ce produit s'est fabriqué sous les noms de safrosine, lutécienne, éosine BN, écarlate d'éosine; on a voulu les mélanger avec les nitrofluorescéines, le dinitronephthol, l'aurantia, sous les noms de coceine, nopaline, rouge impérial, etc. Il donne un beau rouge dont la Chine a fait une consommation considérable.

Baeyer a essayé de lui appliquer les méthodes d'éthylation et de méthylation de l'éosine, mais la dibromodinitrofluorescéine reste inattaquée.

Si l'on chauffe la solution de cette couleur avec un excès d'alcool, elle est décomposée et le liquide devient jaune; les acides en précipitent alors un produit presque inodore, soluble en jaune dans les alcalis.

L'éosine bromonitrée se distingue facilement de l'éosine, d'abord à l'absence presque complète de fluorescence de sa solution, puis en ce que la solution décolorée par la poudre de zinc et l'ammoniaque et appliquée sur du papier filtre le colore instantanément en rouge violacé non fluorescent par oxydation (Witt).

On doit rattacher aux nitrobromofluorescéines les rubéosines de Willm., Bouehardat et Ch. Girard, obtenues en chauffant les auréosines chlorées ou bromées, avec du salpêtre et de l'acide acétique concentré; ces composés qui donnent de beaux rouges sur laine, détrônés presque aussitôt leur apparition par les ponceaux azoïques, n'ont pas été étudiés scientifiquement. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et les alcalis avec fluorescence verte (brevet allemand 2618 du 4 août 1877).

CHLOROPHTALÉINES

Ces composés ont été découverts par Nöltig et dérivent des acides phthaliques dichloré et tétrachloryl; leur préparation était tenue secrète lorsque J. Castelaz le 4 février 1879 (n° 447), breveta en Angleterre, ainsi qu'en France, la préparation des matières colorantes dérivées des acides phthaliques chlorés et chloronitrés.

L'acide dichlorophthalique se prépare en traitant par l'acide nitrique le tétrachlorure de dichloronaphthaline, par le même procédé de fabrication que l'acide phthalique. Il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther et cristallise en prismes jaunâtres, fondant à 183-185°. Son anhydride, obtenu par sublimations répétées fond à 187°. Les sels de baryte et de chaux sont peu solubles dans l'eau.

L'acide tétrachlorylphthalique s'obtient en chauffant à 180-200° le tétrachlorure de chloronaphthaline avec de l'acide nitrique, en tubes scellés; il fond vers 250° en se transformant en anhydride; il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Son anhydride se prépare d'après le procédé suivant, dû à Gnehm.

Brevet allemand 32564, du 1^{er} février 1885, de la SOCIÉTÉ BÂLOISE POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE. — Préparation des acides phthaliques chlorés, notamment d'acide tétrachlorophthalique ou de son anhydride, par l'action du chlore sur l'anhydride phthalique en présence du perchlorure d'antimoine.

On chauffe à 200° un mélange de 5 p. d'anhydride phthalique avec 30^{1/2} de perchlorure d'antimoine, en faisant passer un courant de chlore dans la masse fondue jusqu'à refus; on sépare par distillation les chlorures d'antimoine et ensuite on distille l'anhydride tétrachlorophthalique.

L'anhydride tétrachlorophthalique est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'éther : il en cristallise en longues aiguilles fusibles à 245° non corrigé. L'eau bouillante et surtout alcaline le transforme en acide.

La dichlorofluorescéine a été préparée en chauffant à 200° une solution de chlorure dichlorophthalique avec deux molécules de résorcine ; on purifie le produit par dissolution dans l'ammoniaque, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool méthylique.

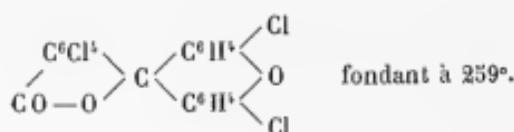
Ce produit n'est pas un auhydride comme la fluorescéine ordinaire, il a pour formule $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 > \text{C} < \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ mais chauffé avec l'eau jusqu'à l'ébullition, il fond et se transforme en masse grenue qui est l'anhydride comparable à la fluorescéine.

Par ses réactions il est tout à fait semblable à la fluorescéine ordinaire ; la couleur de ses solutions alcalines est plus rouge, ce qu'on observe facilement en couche mince ; elle est également très fluorescente.

Son dérivé tétrabromé, formé dans l'acide acétique, donne des solutions plus bleues que l'éosine, et le sel de potasse cristallise en lamelles ; le sel de soude constitue la phloxine décrite plus loin.

Son dérivé tétraiodé, obtenu en ajoutant de l'iode dissous dans un alcali à la solution alcaline de dichlorofluorescéine jusqu'à ce que le fluorescence ait disparu, puis précipitant par un acide, renferme 4 molécules d'eau de plus que la tétraiodofluorescéine normale ; son sel de potasse ou de soude est le rose Bengal.

La tétrachlorofluorescéine, isomère de l'auréosine C qui renferme les chlores répartis dans les noyaux de résorcine, s'obtient avec l'anhydride tétrachlorophthalique (10 parties) et la résorcine (13 parties) à 200° ; on fait bouillir avec l'eau, on dissout dans un alcali et on précipite par un acide ; il se forme un hydrate de fluorescéine insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther, cristallisant en aiguilles oranges. Sa solution alcaline se distingue de celle de la fluorescéine, en ce qu'elle est rouge en couche mince, l'autre étant jaune. Vers 180° seulement elle perd de l'eau et donne l'auhydride comparable à la fluorescéine, qu'on distingue du produit hydraté par son insolubilité dans l'éther, et qui donne par l'anhydride acétique un dérivé diacétyle à peine soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et très soluble dans le chloroforme, avec le perchlorure de phosphore un dichlorure



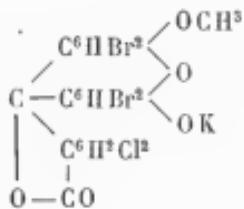
En chauffant l'anhydride tétrachlorophthalique avec l'acide pyrogalllique à 190°-200°, épuisant par l'alcool chaud et précipitant par l'eau, on obtient de même une tétrachlorogalléine hydratée, $C^{20}H^6Cl^4O^7$, 2 aq., qui ne perd son eau qu'à 180° environ.

PHLOXINE

C'est le dérivé tétrabromé de la dichlorofluorescéine : elle a été découverte par Nöting, en 1875, et fabriquée d'abord par la maison Monnet. Le produit commercial est le sel de potasse; c'est une poudre brune soluble dans l'eau en rouge cerise, avec fluorescence vert-jaunâtre; les alcalis font virer cette solution vers le violacé. Les acides précipitent l'acide en brun jaune. L'acide sulfurique dissout la couleur en brun. Le produit teint la laine en rouge violacé non fluorescent.

CYANOSINE

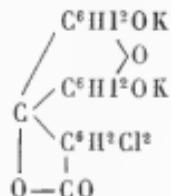
C'est la phloxine monométhylée, découverte par Nöting, en 1876; c'est une



poudre brune, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool avec couleur rouge carmin et fluorescence orange qui n'est pas modifiée par les alcalis et disparaît par l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique dissout la couleur en jaune, et à chaud il se dégage du bromé.

ROSE BENGALE

C'est le dérivé tétraiodé de la dichlorofluorescéine, découvert par Nöting, en 1875; il a pour formule :



c'est une poudre brune cristalline à reflets mordorés, qui se dissout dans l'eau en rouge violacé avec faible fluorescence brun orange, non modifiée par les alcalis; l'acide chlorhydrique donne un précipité brun. L'acide sulfurique dissout le produit en jaune brun, et à chaud il se dégage de l'iode.

ERYTHROSINE B

Ce produit, qui porte aussi le nom de phloxine TA, est le dérivé tétrabromé de la tétrachlorofluorescéine, trouvé par Gnehm en 1882; sa solution aqueuse est rouge violacé avec fluorescence vert foncé, sa solution alcoolique a une fluorescence rouge brique; elle teint en nuance plus violacée que le phloxine.

La cyanosine B et le rose bengale B sont également dérivés de la tétrachlorofluorescéine et donnent des nuances plus bleues que les dérivés dichlorés correspondants.

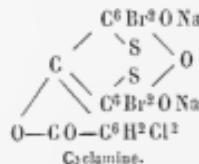
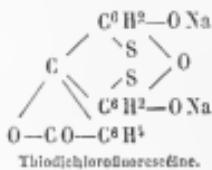
CYCLAMINE

La cyclamine dérive de la thiophlorescéine et se prépare d'après le brevet suivant :

Brevet allemand 52139, du 26 avril 1889, à M. GILLIARD, P. MONNET ET CARTIER. — Procédé de préparation de couleurs contenant du soufre par les phthaléines.

La dichlorofluorescéine, étant chauffée à 110° avec une solution de sulfure de sodium, fournit un dérivé sulfuré qui, à l'exception de sa nuance beaucoup plus rouge en teinture, possède à peu près les mêmes propriétés que la dichlorofluorescéine elle-même. Traité par le brome ou bien par l'iode et par l'alcool, ce dérivé sulfuré est transformé en dérivés tétrahaloïdes, thiophloxine et cyclamine, qui sont de couleur rouge bleuâtre. En les chauffant avec de l'alcool et du chlorure de méthyle, on obtient un éther (thiocyanosine) qui teint la soie, la laine et le coton en nuances beaucoup plus pures que le dérivé tétrabromé.

Nota. — Ces couleurs très belles sont malheureusement peu résistantes à la lumière. Leur formule est probablement :



Fabrication des matières colorantes du groupe de l'éosine.

Nous empruntons les détails suivants au travail de Mühlhausen, *Journal de Dingler, 1887 p. 49.*

La matière qui sert à la fabrication des matières colorantes du groupe de l'éosine est la fluorescéine.

Les principaux dérivés préparés industriellement sont les suivants :

1° Fluorescéine tétrabromée;

2° Fluorescéine dibromée;

3° Éthylfluorescéine tétrabromée;

4° Fluorescéine dibromée, dinitrée;

5° Fluorescéine tétraiodée;

6° Fluorescéine diiodée.

Ces corps ne sont employés dans l'industrie qu'à l'état de sels solubles de potasse, de soude ou d'ammoniaque, seuls ou mêlés.

Préparation de la fluorescéine.

On fait fondre dans une marmite émaillée, chauffée par un bain d'huile, 25% de résorcine, en portant la température à 160° environ. On ajoute dans la masse fondue 17%, 5 d'anhydrique phthalique en agitant constamment. Au bout de quelque temps, l'acide est complètement dissous. On recouvre la marmite d'une hotte en bois destinée à entraîner dans la cheminée les petites quantités d'acide phthalique qui peuvent se sublimer, ainsi que l'eau dégagée pendant la réaction. On porte la température à 180°; au bout de 1 heure 1/2 la réaction se produit violemment; elle se manifeste par une vive ébullition et dure environ 40 minutes pendant lesquelles on ne cesse d'agiter, le produit tendant lui-même à déborder. La masse s'épaissit peu à peu, on remue la bouillie formée avec une pelle jusqu'à ce qu'elle soit complètement desséchée; 25 à 30 heures sont généralement nécessaires : le produit à cet état doit se casser facilement sous le choc du marteau.

Il est indispensable de n'employer que des produits purs et de maintenir la température à 180° jusqu'à la fin; pendant cette réaction, si la masse menace de déborder, on abaisse sa température en insufflant de l'air au moyen d'un soufflet. Le rendement en fluorescéine brute est environ 37%.

Purification. — Pour purifier la fluorescéine on la dissout dans une solution bouillante formée de 50% de soude caustique à 36° B. et 1.000^{lit} d'eau. La solution terminée, on filtre la lixive, et dans la cuve où elle arrive, on précipite la matière colorante rongée avec 90% d'acide chlorhydrique. La fluorescéine se dépose; on décante le liquide fluorescent surnageant. On fait bouillir avec 500^{lit} d'eau le dépôt formé, que l'on sépare ensuite par décantation. L'eau qui s'écoule possède généralement une nuance jaune rougeâtre assez intense. Pour précipiter la matière colorante dissoute, il suffit généralement d'y ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique.

La fluorescéine jetée sur un filtre après décantation est égouttée et séchée.

Le rendement est de 36% à 36%, 500.

On accélère parfois la réaction de l'acide phthalique sur la résorcine en ajoutant du chlorure de zinc anhydre en poudre. Comme dans le cas précédent on emploie 25% de résorcine et 17% d'anhydride. Dès que ce dernier est dissous, et que la température a atteint 185° on ajoute rapidement 8% de chlorure de zinc, on ferme la marmite avec un couvercle percé d'un trou par lequel on fait passer une barre de fer pour agiter le mélange. La réaction commence au bout de 5 à 6 minutes et se termine très rapidement. On chauffe 10 à 12 heures de 190° à 200°, puis on laisse refroidir. On obtient une masse brûlante foncé presque noire à la surface et brune à l'intérieur, pesant environ 45%. La purification s'effectue comme précédemment.

Le rendement est de 36%, 400 à 36%, 600.

FLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

La fluorescéine tétrabromée se trouve dans le commerce à l'état de sel de soude ou d'ammoniaque sous forme de poudre rouge brun ou rouge. Elle est vendue sous les noms d'éosine soluble à l'eau, éosine B, etc. La bromuration se pratique soit dans l'eau soit dans l'alcool. Ces produits sont un peu différents et correspondent à des usages spéciaux. Les cristaux rouge grenat du sel de soude de tétrabromofluorescéine sont vendus sous le nom *d'éosine A extra* et servent en teinture pour soie, tandis que les autres marques trouvent leur emploi dans la coloration du papier et la fabrication des laques.

Bromuration en solution aqueuse. — La bromuration en solution aqueuse s'effectue dans une chaudière en fonte à double enveloppe. On introduit 60% de lessive de soude à 36° B. avec 150^{litres} d'eau, puis on fait couler au moyen d'un siphon 32^{litres} de brome. Il se forme un mélange de bromure, de bromate et d'hypobromite de soude. Cette dernière combinaison est transformée en bromure et bromate par une ébullition d'une demi-heure. Il est indispensable de détruire complètement l'hypobromite qui jaunirait beaucoup trop le produit dans le traitement à l'acide chlorhydrique (1). En même temps, dans une deuxième chaudière à double enveloppe comme la précédente et placée à côté, on verse 25^{litres} de soude à 36° B. et 150^{litres} d'eau dans laquelle on fait dissoudre 16% de fluorescéine. La dissolution demande 1/2 heure pour être complète.

Les deux solutions froides sont versées dans une cuve, bien mélangées par agitation et additionnées de 140^{litres} d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité jaune de broméosine. On porte à l'ébullition en faisant arriver un courant de vapeur d'eau, dès que la masse bout, on remplit la cuve d'eau, on laisse reposer et on décante, on fait de nouveau bouillir avec de nouvelle eau, on répète cette opération deux fois. Enfin on filtre. L'acide éosique complètement débarrassé de l'acide chlorhydrique est mis à sécher sur plaques comme la fluorescéine. On en obtient environ 28 à 30% en partant de 16% de fluorescéine.

Pour la préparation de l'éosine B, on réunit deux opérations semblables qu'on dissout dans la sonde alcoolique et que l'on fait cristalliser ensuite.

On détermine d'abord la quantité de soude nécessaire pour former le sel neutre d'éosine. Pour cela, on prélève 50^{gr} d'acide éosique que l'on traite par 175^{ml} d'alcool à 96° dans un ballon d'un litre; on porte à l'ébullition. D'autre part, on prend un échantillon de la lessive de soude à employer qui marque environ 40° B. et on en met 40^{ml} dans un petit ballon, dont on prend le poids. On fait couler goutte à goutte la lessive sodique dans la solution alcoolique bouillante d'acide éosique. Il se forme d'abord le sel acide rouge d'éosine qui se précipite. On continue de verser la solution goutte à goutte en chauffant et en agitant le ballon jusqu'à ce que le sel acide se soit redissous, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il soit transformé en sel neutre. On cesse d'ajouter de la soude lorsque la dernière trace d'éosinate de soude a disparu. La quantité de soude ajoutée est exacte-

(1) Nous rappellerons que les procédés de bromuration par le mélange de bromure et bromate ont d'abord été indiqués par MM. Ch. Girard, E. Willm, et G. Bouchardat en 1876.

ment celle qu'il faut pour que la liqueur paraisse rouge jaune; lorsqu'elle est trop forte, elle est rouge noire. D'autre part, une baguette de verre sur laquelle on a laissé sécher une goutte d'éosine, plongée dans l'eau distillée, doit donner une solution limpide si l'on a versé assez de soude, tandis qu'il se forme un nuage autour de la baguette tant qu'il existe du sel acide; il faut dans ce cas rajouter un peu d'alcali.

On peut reconnaître la neutralité de la solution à d'autres signes : l'échantillon versé dans un verre d'eau doit présenter un dichroïsme vert jaune; l'excès d'alcali donne au contraire une coloration verdâtre avec un dichroïsme vert brun.

L'éosine parfaitement neutralisée, on pèse le ballon à la soude, et de la quantité de soude nécessaire pour saturer 50^{1/2} d'acide éosique, on peut déterminer immédiatement la quantité de soude à employer pour la totalité de l'acide éosique.

Cristallisation. — On met 60^{1/2} d'acide éosique dans une marmite en cuivre posée sur un bain-marie; puis on ajoute 210^{1/2} d'alcool. Il est préférable de verser l'alcool en premier; à cette effet, on pèse l'acide éosique à faire cristalliser, on verse dans la cuve un poids d'alcool correspondant à 5 fois 1/2 environ le poids d'acide éosique libre, puis cet acide, en agitant constamment. Cette précaution est nécessaire, parce que l'acide éosique s'attache au fond de la cuve et ne se dissout plus que très lentement. On porte la température à 60° à l'aide du bain-marie. Puis on fait couler en 10 minutes et en agitant la quantité de lessive de soude déterminée par le dosage. Le sel acide se forme, puis se redissout dans l'excès d'alcali. On verse alors la solution dans trois cuves en bois pouvant contenir 120^{1/2}, et on dépose à la surface du liquide un couvercle en bois suffisamment épais pour pouvoir plonger de 1 à 2^{cm} dans l'alcool, ce qui augmente le plus possible la surface de cristallisation et diminue la quantité de cristaux qui se forment au fond. On laisse refroidir; au bout de quelques heures, la cristallisation commence déjà à se produire surtout sur le couvercle. Au bout de deux ou trois jours la cristallisation est terminée. On enlève les couvercles, on décante l'eau mère; on réunit tous les cristaux des couvercles et des parois et on les met sur un filtre. Ceux du fond sont recueillis à part.

Les cristaux égouttés sont séchés sur plaque métallique à l'étuve à 60° pendant trois jours. Après dessiccation, ils sont réunis et moulus. Le rendement est d'environ 57^{1/2} sous forme de poudre rouge brun portant le nom d'éosine B.

L'eau mère provenant de la cristallisation est traitée pour régénération de l'alcool, et à cet effet soumise à la distillation. La matière colorante qu'elle retenait en dissolution est perdue.

Bromuration en solution alcoolique. — On emploie généralement trois chaudières émaillées, dans chacune desquelles on met 10^{1/2} de fluorescéine que l'on dissout dans 80^{1/2} d'alcool à 96°. On fait ensuite arriver d'un vase à robinet, 24^{1/2} de brome par filets minces en agitant toujours. Le tuyau d'arrivée plonge dans l'alcool. Le mélange s'échauffe énormément, on est même obligé de refroidir, en été, par un réfrigérant extérieur.

La bromuration dure environ 15 minutes, on agite quelque temps encore puis on couvre les chaudières. On les abandonne à elles-mêmes pendant trois ou quatre jours en les agitant trois fois par jour, pour faciliter la séparation de l'acide éosique, qui de cette façon se sépare complètement. Les phénomènes

observés pendant la bromuration sont les suivants : quand la moitié du brome a été versée, la liqueur qui était brun rouge passe au brun noir, par suite de la formation de fluorescéine dibromée très soluble dans l'alcool. Par suite d'une nouvelle addition de brome, le dérivé tétrabromé se forme et se précipite à l'état de masse cristalline rouge.

L'acide éosique bien déposé est séparé de l'alcool par décantation et soumis à deux lavages à l'alcool. A cet effet, on verse dans chacune des trois chaudières 40^{kg} d'alcool ; on agite énergiquement et on décante l'alcool de lavage après un jour de repos. Le deuxième lavage s'exécute de la même façon.

Le précipité rouge rassemblé au fond des chaudières est recueilli sur un filtre et pressé après égouttage. Les gâteaux sortant de la presse sont concassés, étendus sur des toiles de coton fixés sur des châssis en bois et portés à l'étuve. Le rendement est d'environ 50[%].

FLUORESCÉINE	ALCOOL	BROME	ALCOOL DE LAVAGE	ACIDE ÉOSIQUE	SOUDE	ALCOOL	ÉOSINE EXTRA A
10	80	24	80				
10	80	24	80	50	2)	173	59
10	80	24	80				

La transformation de l'acide éosique en éosine A s'effectue d'après la méthode indiquée à la bromuration en solution aqueuse avec cette différence qu'après dessiccation, les cristaux d'éosine ne sont pas moulus. On se contente de concasser les gros en fragments de la grosseur d'une noix, et c'est sous cet état qu'on livre le produit au commerce.

Préparation de l'éosine B. — Pour la préparation de l'éosine B à nuance rouge, on prend 30^{kg} de fluorescéine tétrabromée obtenue par bromuration en solution alcoolique que l'on pulvérise finement. La transformation de l'acide éosique en éosine B se fait dans un coffre vertical en bois, muni d'une porte pouvant se fermer exactement. Dans ce coffre sont disposés trente tiroirs semblables formés par des châssis de 3^{cm} de hauteur. Le fond de ces tiroirs fermé par une toile possède une surface de 0^{m²}, 6. L'espace compris entre deux tiroirs est également de 3^{cm}. La surface utilisable du coffre est donc de 18^{m²}. Sur chaque tiroir, on étale aussi uniformément que possible environ 1^{kg} d'acide éosique, tous les tiroirs une fois garnis, on ferme le coffre.

Celui-ci est en communication avec un appareil à ammoniaque, le gaz passe dans deux appareils à dessécher. L'ammoniaque entre dans le coffre par la partie inférieure et traverse de bas en haut toutes les couches d'éosine. L'acide éosique absorbe le gaz, se sature et se transforme finallement en sel neutre d'ammoniaque. En deux heures, la transformation est complète. Pour s'assurer que la salification est terminée, on prend, par une ouverture pratiquée dans la porte, une tôle dans chaque tiroir. L'opération est terminée lorsqu'une tôle dissoute dans l'eau donne une solution limpide. On arrête le courant, on laisse dégager l'excès d'ammoniaque contenu dans la caisse par un tuyau en fer posé sur le coffre pour l'envoyer dans la cheminée.

Pour 30^{kg} d'acide éosique, on compte environ 15^{kg} de sel ammoniac et 30^{kg} de chaux; le rendement est d'environ 34^{kg},8 d'éosine B.

TRAITEMENT DES RÉSIDUS : 1^o *Alcool de bromuration.* — Les alcools ayant servi à la bromuration contiennent de l'acide éosique libre, des résines, de l'acide bromhydrique et un peu de bromure d'éthyle.

L'alcool provenant d'une opération de bromuration est versé dans une marmite émaillée, puis additionné d'une quantité d'eau égale au tiers du volume du liquide alcoolique. Cette eau est versée par filets minces et en agitant continuellement. Il faut éviter de verser une quantité d'eau plus grande pour ne pas précipiter les résines. L'acide éosique libre se sépare et se dépose au fond de la chaudière. La précipitation terminée, le liquide alcoolique surnageant est décanté, le dépôt recueilli sur un filtre et lavé deux fois à l'eau dans un récipient convenable. Après le deuxième lavage, le précipité doit avoir un aspect granulé, il est alors égoutté, pressé et séché. Quand il a l'aspect résineux, on lui fait subir un léger lavage à l'alcool qui entraîne les résines.

Les résidus d'éosine ainsi obtenus sont réunis jusqu'à concurrence de 60^{kg} environ, lavés une ou deux fois à l'alcool suivant la pureté du produit; on compte généralement 2^{kg} d'alcool par kilogramme d'acide éosique que l'on verse lentement et en agitant pour faciliter le lavage des grumeaux et empêcher leur agglomération.

L'éosine ainsi purifiée est assez pure, on n'a qu'à la faire cristalliser pour obtenir une matière colorante très belle et très pure. A cet effet, on détermine exactement la quantité de soude nécessaire à la saturation; cette saturation et la cristallisation s'opèrent ainsi qu'il a été décrit précédemment. Il est souvent nécessaire de reprécipiter l'acide éosique par l'acide chlorhydrique et de faire cristalliser de nouveau le produit obtenu pour obtenir une matière colorante possédant les propriétés de l'éosine B.

L'éosine extraite, il ne reste plus que de l'alcool que l'on sépare par distillation.

Traitements des eaux de cristallisation d'éosine A. — Les liqueurs mères de cristallisation sont distillées, et le résidu est séché. On prend environ 68^{kg} de ces résidus que l'on dissout dans l'eau, et dont on précipite l'acide éosique par l'acide chlorhydrique. Cet acide éosique est séché, soumis aux traitements décrits plus haut et transformé en éosine A ou en éosine B.

FLUORESCÉINE DIBROMÉE

La fluorescéine dibromée se vend dans le commerce sous le nom d'éosine orange. C'est généralement un mélange des sels de soude de dibromo et de tétrabromofluorescéine.

La préparation de la dibromofluorescéine s'effectue comme la précédente en solution alcoolique, les proportions seules diffèrent. On fait arriver 12^{kg} de brome dans 80^{kg} d'alcool tenant en suspension 10^{kg} de fluorescéine. La dibromofluorescéine est très soluble dans l'alcool; au lieu de la laisser cristalliser comme dans la fabrication précédente, on ajoute un volume d'eau égal à celui de la liqueur alcoolique, soit environ 100 litres d'eau. Le produit se précipite sous

forme de résine. On le lave à fond avec de l'eau, puis on le dissout dans 200 litres d'eau et 20% d'une lessive de soude à 36° B. Cette solution est précipitée après refroidissement par 40% d'acide chlorhydrique ajoutés peu à peu et en agitant. De cette façon, le précipité est pulvérulent; on le lave pour le débarrasser complètement de l'acide, on le filtre et on le séche.

10% de fluorescéine fournissent environ 15% de dibromofluorescéine libre.

Éosine orange. — On détermine, comme toujours, dans un essai préalable, la quantité exacte de lessive de soude nécessaire pour saturer exactement l'acide éosique. On le met en suspension dans 150 litres d'eau distillée bouillante, dans laquelle on ajoute la quantité de soude calculée.

On évapore à éconsistance sirupeuse, puis on séche complètement sur plaques à l'étuve. Le rendement avec les quantités indiquées plus haut est de 17% d'éosine orange.

L'éosine orange séchée est portée au moulin où elle est pulvérisée.

ÉTHYLFLUORESCÉINE TÉTRABROMÉE

Cette matière colorante se vend dans le commerce sous le nom d'*Éosine à l'alcool*, *Primerose à l'alcool*, *Rose J. B. à l'alcool*, etc. C'est le sel de potasse qui est généralement employé; il se présente sous forme de cristaux rouges à reflets verts et est surtout employé dans la teinture de la soie.

On prépare la tétrabromoéthylfluorescéine par bromuration de la fluorescéine dans l'alcool bouillant, de sorte que l'éthylation et la bromuration s'effectuent ensemble.

Bromuration. — La bromuration se fait dans une chaudière en fonte émaillée munie d'une double enveloppe et d'un agitateur également émaillé. On verse dans cette chaudière, 80% d'alcool à 96° dans lesquels on dissout 20% de fluorescéine. La chaudière est en communication avec un réfrigérant aseendant. La solution de la fluorescéine terminée, on ferme le couvercle et on chauffe en faisant circuler un courant de vapeur d'eau dans la double enveloppe. Dès que l'alcool est en ébullition et qu'il a échauffé le tuyau qui le met en communication avec le réfrigérant, on ajoute le brome.

Ce brome est mis dans un grand flacon en verre, muni d'un robinet, placé au-dessus du réfrigérant. Le poids du brome est de 13%. On ouvre le robinet, et on fait couler le brome dans l'alcool par un tube de verre plongeant légèrement dans ce dernier. L'appareil ne communique avec l'extérieur que par le serpentin en plomb. On fait couler ainsi quatre flacons contenant 13% de brome en 50 minutes. On ferme alors complètement l'appareil en tournant les deux robinets qui le mettent en communication avec le serpentin et le flacon de brome, et on continue de chauffer à 14°,5 de pression sans cesser d'agiter. On maintient cette pression pendant 3 heures dans l'appareil en faisant arriver de la vapeur de temps en temps. On laisse refroidir, on enlève le couvercle de la chaudière et on siphonne l'alcool.

Le résidu déposé au fond de l'appareil est jeté sur un filtre en amiante. L'éosine ainsi obtenue est surtout composée d'éthylfluorescéine tétrabromée mélangée à un peu de fluorescéine tétrabromée, elle est généralement brune ou

noire, parfois légèrement verdâtre. L'alcool contient en outre du bromure d'éthyle et une certaine portion de matière colorante que l'on traite pour l'obtention d'éosine B.

L'acide éosique rassemblé sur le filtre d'amiante est égoutté, séché, puis jeté dans une chaudière émaillée munie d'un agitateur en bois, où il est brassé avec 100^{1/2} d'alcool. On décante, on filtre et on presse. Il est enfin lavé avec 100^{1/2} d'eau, filtré, pressé et séché sur des toiles à l'étuve.

20^{1/2} de fluorescéine rendent environ 27 à 31^{1/2} d'éosine à l'alcool libre.

Pour purifier et rendre soluble dans l'alcool cet acide éosique, on le fait cristalliser dans une solution alcoolique de potasse. Pour la séparation, on s'appuie sur cette propriété qu'a l'éosine soluble à l'alcool d'être peu soluble dans une solution alcoolique à 30 p. 100, tandis que l'éosine à l'eau y est assez soluble.

On détermine préalablement la quantité de lessive de potasse à employer pour neutraliser l'acide. On fait un essai en prenant 50^{1/2} d'acide éosique que l'on met dans un ballon en verre avec 125^{1/2} d'eau et 75^{1/2} d'alcool. On porte le tout à l'ébullition. On verse dans ce mélange bouillant au moyen d'une burette la lessive de soude caustique jusqu'à ce que la poudre rouge ait disparu et fait place à des petits cristaux verts, brillants. On calcule ensuite la quantité de potasse à employer.

La transformation d'acide éthyléosique en sel de potasse s'effectue dans une chaudière en fonte émaillée à double enveloppe possédant un réfrigérant à reflux. On verse dans cette chaudière 2 p. 1/2 d'eau, 1 p. 1/2 d'alcool et enfin 1 p. d'acide éthyléosique en agitant. On ferme la marmite et on porte à l'ébullition. La masse bouillante est additionnée par petites portions de lessive de potasse en quantité calculée, chauffée elle-même à 80°. On agite environ 12 à 20 minutes encore après que la liqueur a été complètement versée, puis on laisse refroidir et on abandonne au repos pendant trois jours. Au bout de ce temps, l'appareil est ouvert, l'eau mère est décantée, les cristaux sont jetés sur un filtre et pressés. Les gâteaux ainsi formés sont lavés une fois à l'eau bouillante, pressés à nouveau et séchés sur des plaques émaillées.

27^{1/2} d'acide éthyléosique donnent environ 25^{1/2} d'éosine à l'alcool.

Traitemennt des résidus. — L'alcool ayant servi à la bromuration est traité pour recueillir une certaine quantité d'éosine A. A cet effet, on additionne cet alcool de son volume d'eau, que l'on verse lentement et en agitant constamment. Il se forme rapidement un précipité rouge de fluorescéine tétrabromée. La poudre est séparée par décantation de l'eau mère, lavée à l'eau à plusieurs reprises, jetée sur un filtre, pressée et enfin séchée. Cette poudre est traitée comme les résidus d'éosine A, c'est-à-dire lavée à l'alcool, transformée en sel de soude et purifiée par deux cristallisations.

Les eaux mères laissent généralement déposer au bout de plusieurs jours une certaine quantité de cristaux, 2^{1/2} environ, qui sont traités avec les cristaux précédents.

Ces dernières eaux mères sont envoyées dans les appareils à distillation pour recueillir l'alcool.

Le résidu de distillation acidulé par l'acide chlorhydrique laisse encore déposer de l'acide éosique assez pur, qui est transformé en éosine.

FLUORESCÉINE DINITRÉE-DIBROMÉE

La dinitrodibromofluorescéine s'obtient par trois procédés différents :

1^o Par bromuration de la dinitrofluorescéine; la nitration et la bromuration sont effectuées simultanément dans la même cuve;

2^o Par nitration de la tétrabromofluorescéine;

3^o Par nitration de l'éosine dibromée en solution aqueuse.

On les trouve dans le commerce à l'état de sels de soude ou de potasse sous forme de poudre brun noir, ou de sel d'ammoniaque en poudre rouge.

Ces éosines portent les noms : d'Écarlate d'éosine, Rosc des Alpes, Safrosine, Lutéienne, Daphnine, etc., etc.

Nitrobromuration en solution alcoolique. — On emploie des chaudières émaillées dans lesquelles on mélange, en agitant, 60% d'alcool à 96° et 7% de fluorescéine en poudre. La solution une fois terminée, on ajoute peu à peu, en continuant d'agiter, 7% d'acide nitrique à 40° Baumé et 7%, 25 de brome, qu'on fait écouler d'un flacon au moyen d'un siphon. La fluorescéine dinitrée dibromée, peu soluble dans l'alcool, se précipite. Le lendemain, on siphone le liquide noir surnageant, et on lave le précipité avec 30% d'alcool. Le précipité est alors filtré, égoutté et jeté dans une cuve, où on le fait bouillir avec de l'eau. On laisse déposer, on décante, et on continue ce traitement jusqu'à ce que l'eau de lavage commence à se colorer légèrement. Tout l'acide est alors disparu. On étale la pâte en couches minces sur des plaques métalliques émaillées, et on la séche au bain-marie.

En admettant qu'on ait opéré avec cinq chaudières en même temps, les rendements sont à peu près de 60 à 63% pour 35% de fluorescéine.

2^o *Nitration de la tétrabromofluorescéine.* — D'après Bindsehaedler et Busch, on dissout 9% de fluorescéine tétrabromée dans la soude faible avec 8% de nitrate de soude, et on décompose par 15% d'acide sulfurique à 66° à l'ébullition; le précipité prend peu à peu la couleur du sulfure de manganèse; on le rince sur un filtre et on dissout dans la soude faible pour avoir le produit solide.

On peut aussi opérer en liqueur acétique (1).

De la qualité de l'acide éosique employé dépend celle du produit final; les couleurs extra-fines se préparent avec l'éosine à l'alcool, les autres avec l'éosine bromurée en solution aqueuse.

L'opération se fait dans une chaudière émaillée montée dans un bain-marie. On met dans cette chaudière 30% d'éosine tétrabromée, puis 25% d'acide acétique, en agitant continuellement, de façon à former une pâte bien homogène. On ajoute alors 4% de nitrate de soude finement pulvérisé; on couvre immédiatement la marmite et on chauffe le bain-marie. La réaction se produit entre 70 et 80°, avec dégagement de vapeurs nitreuses et d'acide acétique. On continue toujours d'agiter, pour répartir également la chaleur dans toute la masse, pendant 6 à 8 heures. Au bout de ce temps, la réaction est terminée; le produit qui possédait une couleur rouge devient clair. On se rend compte du moment

(1) Ce procédé de fabrication est celui des rubéosines (p. 484).

exact de la fin de la réaction en prenant des tâches. Un échantillon dissous dans l'ammoniaque doit donner une tache bleuâtre sur un morceau de papier à filtrer.

On laisse refroidir la masse, on la verse dans une cuve en bois, et on la fait bouillir avec 500 litres d'eau pendant 10 minutes, on laisse reposer et on décante. Ce traitement doit être recommandé comme précédemment, jusqu'à ce que tout l'acide ait été enlevé. La pâte, qui est couleur chair, est également étalée sur des plaques métalliques émaillées et séchée au bain-marie.

On obtient comme rendement environ le poids de tétrabromofluorescéine.

Nitration en solution aqueuse. — La nitration s'effectue dans une chaudière à double paroi chauffée par un courant de vapeur d'eau. On dissout 10^{kg} de fluorescéine dans 200 litres d'eau et 13^{kg} de lessive de soude à 36° Baumé.

Dans une seconde chaudière, semblable à la précédente, et placée à côté d'elle, on mélange 20^{kg} de lessive de soude caustique, 50^{kg} d'eau et 12^{kg} de brome. La solution est chauffée jusqu'à décomposition complète de l'hypobromite de soude. On laisse refroidir et on verse les deux solutions (de fluorescéine et de bromure) dans une marmite émaillée chauffée au bain-marie; on agite et on ajoute 60^{kg} d'acide sulfurique. La broméosine se précipite. On fait alors couler 30^{kg} d'acide nitrique à 40° Baumé lentement et en agitant. On chauffe pendant 5 à 6 heures, en agitant la masse de temps en temps. La broméosine est transformée en nitrobroméosine, qui se précipite.

Le produit est comme précédemment lavé plusieurs fois à l'eau bouillante dans une cuve en bois, étendu sur des plaques émaillées et séché.

Le rendement est environ du double du poids de fluorescéine.

Préparation des sels. — La dinitrot dibromofluorescéine est transformée en sels d'ammoniaque, de soude ou de potasse.

Sel d'ammoniaque. — La préparation du sel d'ammoniaque s'effectue de la même façon que pour la tétrabromofluorescéine. L'appareil employé est le même; on y fait passer un courant de gaz ammoniac sec. On traite généralement 30^{kg} d'acide à la fois, qui donnent environ 32^{kg} de sel. Pour 30^{kg} d'acide éosique, on prend 15^{kg} de sel ammoniac et 30^{kg} de chaux; on obtient environ 31^{kg},9 de sel.

Sel de soude. — Pour préparer le sel de soude, on met 30^{kg} d'éosine en suspension dans 200^{litres} d'eau. Cette eau contenue dans une chaudière à double paroi, est portée à 90° en faisant circuler un courant de vapeur d'eau. Le mélange est agité avec soin de façon à obtenir un tout bien homogène, puis additionné de lessive de soude caustique (environ 14^{kg},500).

Généralement la quantité de soude versée est insuffisante pour neutraliser l'acide éosique. Cette saturation insuffisante permet de séparer l'éosine pure des matières colorantes impures formées pendant la nitration et qui restent insolubles dans une liqueur non alcaline.

L'expérience seule permet de se rendre compte de la façon dont les acides libres se dissolvent, et de la qualité du produit. On prend au moyen d'une baguette un échantillon du produit et on en verse une goutte sur un morceau de papier à filtrer. Cette goutte abandonne un résidu solide pulvérulent. L'aspect de ce dépôt permet à l'expérimentateur exercé de reconnaître le degré de pureté du produit.

La liqueur mère contient un peu de matière colorante, elle est versée dans une cuve en bois où on la laisse reposer. Au bout de quelques jours, on décaute, on filtre et on sèche à l'étuve. On obtient environ 30% de sel.

Sel de potasse. — Le sel de potasse peut se préparer comme le sel de soude au moyen d'une lessive de potasse caustique; mais généralement, on préfère transformer l'acide éosique en éosinate de potasse par le carbonate de potasse. On ajoute le carbonate de potasse avec toutes les précautions voulues dans la solution bouillante d'acide éosique. La fin de l'opération se pratique comme pour la préparation du sel de soude. Le rendement est d'environ 30%.

FLUORESCÉINES IODÉES

On fabrique deux fluorescéines iodées : la fluorescéine tétraiodée dont les sels alcalins sont connus dans le commerce sous les noms d'érythrosine B, pyrosine B, éosine iodée B, dianthine B, rose B à l'eau, primera soluble, éosine bleuâtre; et la fluorescéine biiodée qu'on vend sous les noms d'érythrosine G, dianthine G, pyrosine J.

FLUORESCÉINE TÉTRAIODÉE

Le dérivé iodé se prépare comme le dérivé bromé, en remplaçant toutefois dans tous le cours de la réaction, l'acide minéral généralement employé, par un acide organique, l'acide acétique. L'ioduration se fait dans une marmite en fonte émaillée à double enveloppe pouvant contenir 100^{lit} de liquide; on y met 8% de lessive de soude caustique à 36° B., 60^{lit} d'eau, et l'on porte à l'ébullition. On ajoute ensuite peu à peu 6% de fluorescéine.

Dans une seconde marmite émaillée, semblable à la première, on dissout 24% d'iode non sublimé dans 27 à 28% de lessive de soude caustique marquant 36° B. et 60^{lit} d'eau. On porte à l'ébullition, et la liqueur d'abord brune, devient peu à peu incolore.

On verse la solution de fluorescéine dans une grande cuve en bois d'une contenance de 600^{lit}, on ajoute la solution iodée, puis 25% d'acide acétique que l'on fait couler par filets de la grosseur du doigt en agitant énergiquement. La fluorescéine et l'iode se précipitent dans un état de division très grand qui facilite la substitution. Quand tout l'acide acétique a été introduit, on fait bouillir, et on neutralise la liqueur brune avec 17% de lessive de soude caustique, puis on ajoute à cette solution un mélange de 25^{lit} d'eau et 25^{lit} d'acide chlorhydrique que l'on verse très rapidement. On achève de remplir la cuve avec de l'eau, on fait bouillir et on laisse reposer.

Au bout d'une heure environ, on décante la solution bouillante d'iode qui surnage au-dessus du précipité rouge de fluorescéine tétraiodée et on la reçoit dans une cuve placée au-dessous de la première. Le résidu est recueilli sur un filtre en amiante où on le laisse égoutter.

On le remet ensuite dans la cuve, on le fait bouillir de nouveau avec 300^{lit} d'eau et 10% d'acide chlorhydrique, on décante encore, on refait bouillir l'acide iodoéosique avec de l'eau seule; on le jette enfin sur un filtre sur lequel on le

laisse égoutter, et on le sèche sur des plaques émaillées. Par pulvérisation on obtient une poudre rouge; avec 6^{1/2} de fluorescéine on en obtient 4^{1/2},7 à 17^{1/2}.

Sel d'ammoniaque. — On prépare le sel d'ammoniaque comme il a été décrit précédemment pour la fluorescéine tétrabromée. L'acide iodéosique finement pulvérisé est distribué dans la chambre à ammoniaque, et traité jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé se dissolve intégralement dans l'eau. Le poids de sel obtenu est un peu supérieur à celui de l'éosine employée.

FLUORESCÉINE BIODÉE

Pour la préparation de la fluorescéine biiodée ou érythrosine G, on emploie 16^{1/2} d'iode au lieu de 24^{1/2}. Les autres parties de l'opération restent les mêmes. On obtient un produit iodé formé surtout de fluorescéine biiodée. 6^{1/2} de fluorescéine rendent 12^{1/2},9 d'acide ou 13^{1/2} de sel d'ammoniaque.

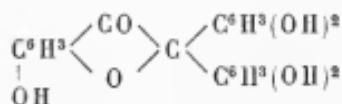
DÉRIVÉS ANALOGUES DE LA FLUORESCÉINE

A côté des phthaléines il existe des combinaisons plus ou moins semblables qui, sans entrer dans le domaine industriel, ne peuvent cependant être passées sous silence. Ce sont :

La résorcine-succinéine, obtenue en chauffant 4 heure à 190-195° un mélange de 200^{gr} résorcine, 130^{gr} acide succinique et 400^{gr} acide sulfurique à 66°. On reprend par l'eau, on dissout le résidu dans la soude, on précipite par l'acide chlorhydrique et on lave. Elle ressemble à la fluorescéine et donne comme elle un dérivé tétrabromé rouge.

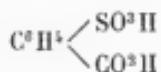
L'isosuccinéine se dissout aussi dans les alcalis en rouge avec fluorescence verte.

L'oxaléine a pour formule :



On l'obtient en chauffant 3 heures à 200° en autoclave 1 molécule de résorcine et 3 molécules d'acide oxalique déshydraté. La masse reprise par l'alcool est versée dans l'eau ; on a ainsi une poudre rouge soluble dans les alcalis avec fluorescence verte. Les dérivés bromé, iodé et nitré sont rouges.

L'orthosulfobenzéine dérive de l'acide orthosulfobenzoïque



construit sur le même type que l'acide phthalique.

La naphtaléine, par l'acide naphtalique, naphtalinediecarbonique, produit d'oxydation de l'acénaphtène, montre une belle fluorescence verte : son dérivé

tétrabromé est plus violacé que l'éosine : ses sels alcalins sont précipités par l'alcool.

La *citréine* se prépare avec 5 molécules de résorcine, 1 molécule d'acide citrique et 1 p. 100 d'acide sulfurique, chauffés 2 heures à 170°. Le produit est purifié par dissolution dans la soude et précipitation par un acide ; sa solution alcaline est rouge avec fluorescence bleue. Le dérivé bromé est rouge.

La *tartréine* obtenue de même, est une poudre olive soluble dans les alcalis avec fluorescence bleue ; le dérivé bromé est cramoisi.

La *maléine* se prépare avec 1 molécule d'acide malique déshydraté et 2 molécules de résorcine chauffées 2 heures à 150° ; elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se dissout dans les alcalis en rouge fuchsine avec fluorescence verte.

L'*oxyphthaléine* ressemble à la fluorescéine, mais sa solution alcaline est moins fluorescente, et son dérivé bromé est plus rouge que l'éosine.

D'autre part, M. Ludwig Reese a breveté (n° 44268, du 25 août 1887) la préparation du *bleu de phthalimide*, obtenu en chauffant à 100° une molécule de phthalimide avec deux molécules de résorcine et environ même poids d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la masse soit homogène et fluide ; on reprend par l'eau, qui abandonne l'acide résorcinephthalimidinedisulfureux, dont les sels teignent en bleu ou violet les fibres.

RHODAMINE

La rhodamine est la phthaléine d'un alkylmétamidophénol.

Le dérivé diéthylé, le plus répandu, forme une poudre violette ou des cristaux à reflets verts ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, en rouge violacé ; ses solutions diluées manifestent une forte fluorescence orange, qui disparaît par la chaleur et reparaît à froid. Une petite quantité d'acide chlorhydrique détermine dans la solution aqueuse une formation graduelle de cristaux verts de chlorhydrate ; un excès donne une solution rouge écarlate. La soude en petite quantité ne modifie pas la solution à froid, mais par la chaleur ou par un excès de soude, on obtient des flocons roses, solubles dans l'éther et la benzine.

L'acide sulfurique concentré dissout la couleur en jaune qui, par addition d'eau, passe au rouge écarlate bleuâtre.

Elle se prépare d'après les brevets suivants :

Brevet allemand 44002, du 13 novembre 1887, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé de préparation de couleurs du groupe de la métamido-phénolphthaléiné.

Les rhodamines se distinguent de la fluorescéine par le remplacement des groupes OH libres par des groupes Az H² substitués ou non.

On peut préparer des rhodamines substituées, en partant des acides oxy ou chlorophthaliques, ou bien par l'action des halogènes.

Les rhodamines n'ont pas d'analogie dans la série fluorescéique. Elles dérivent de la substitution de radicaux alcooliques ou phényliques dans les groupes amidés de la rhodamine primitive ou substituée dans le noyau phthalique ; le caractère basique de la rhodamine subsiste, mais avec la complication de la molécule le ton de la couleur monte du rouge au carmin et au violet. Ces couleurs rivalisent en beauté et

en fluorescence avec celles de la fluorescéine, mais leur sont supérieures par leur résistance plus grande à l'air et à la lumière.

I. Préparation de la rhodamine.

A 10% d'acide sulfurique à 66° B., on ajoute peu à peu 1%, 400 de chlorhydrate de métamidophénol cristallisé ; puis, après dissolution complète, on ajoute 2% d'anhydride phthalique et on chauffe 3 à 4 heures à 180-190°. Le produit refroidi est dissous dans environ 80 litres d'eau et la solution filtrée est précipitée par le sel ; au bout de 12 heures, on réunit le produit qu'on purifie par des dissolutions et précipitations par le sel.

A l'état pur, la rhodamine forme des lamelles mordorées, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, avec une couleur jaune et une fluorescence verte qui, contrairement à celle de la fluorescéine, persiste en présence d'un excès notable d'acide chlorhydrique et disparaît avec les alcalis.

L'acide chlorhydrique en excès précipite le chlorhydrate de rhodamine cristallisé.

La potasse précipite la base sous forme de houppes cristallines peu solubles mais qui se dissolvent facilement dans la benzine, l'éther, l'alcool, l'alcool amylique, l'aniline ; en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique à la solution incolore de la base dans l'éther, on obtient une cristallisation immédiate du chlorhydrate en paillettes qui laissent passer la lumière avec une couleur pourpre caractéristique.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés dissolvent la rhodamine en jaune sans fluorescence.

La poudre de zinc et l'ammoniaque dissolvent la solution ; le ferrieyanure régénère la couleur.

Si l'on ajoute peu à peu à une solution aqueuse acide et froide la quantité de nitrite nécessaire, on obtient un dérivé diazoïque tandis que la couleur et la fluorescence disparaissent ; par ébullition, ce dérivé engendre la fluorescéine.

Par l'addition de brome, la solution alcoolique se colore en rouge cerise et laisse déposer, par addition d'eau, un précipité écarlate soluble dans les alcalis.

La substitution de radicaux alcooliques dans les groupes amidés donne également naissance à des rouges ponceau ou cramoisi.

La rhodamine a peu d'affinité pour la laine et la soie et ses bains ne sont jamais épuisés ; les couleurs ainsi obtenues ont de beaux tons orangé ou chair avec fluorescence verte et sont assez résistantes à la lumière ; la rhodamine se fixe surtout sur les fibres végétales mordancées au tannin, grâce à ses caractères basiques.

II. Préparation des rhodamines alkylées.

Les groupes amidés de la rhodamine se laissent facilement méthyliser, éthyler, benzyliser, par les chlorures alcooliques, et donnent des couleurs rouges de propriétés tinctoriales intéressantes ; on les obtient en chauffant 3 à 4 heures à 150° en autoclave, par exemple, 1 p. de chlorhydrate de rhodamine avec 3 p. d'iodure de méthyle ou de bromure d'éthyle et 6 p. d'alcool correspondant. On distille les réactifs en excès, on met en liberté par la potasse la base qu'on extrait par la benzine et on précipite le chlorhydrate de la benzine par addition d'acide chlorhydrique dilué. Suivant la durée de l'action, on a des mélanges de produits plus ou moins substitués et de couleur variant de l'orange rouge au rouge violacé.

Pour avoir des produits homogènes, il est préférable de partir des amidophénols diméthylé et diéthylé non encore décrits (et dont le brevet donne les caractères). On peut les préparer en décomposant, par le nitrite de soude, la solution sulfurique diluée de la métamidodiméthyl- ou diéthylaniline décrites par Gröll (1), puis, chauffant au bain-marie le composé diazoïque ainsi obtenu, on sursature par le carbonate de soude et on extrait le phénol par la benzine ou l'éther ; on évapore celui-ci, on

(1) Berichte, 1886, p. 200.

distille dans le vide et on purifie le produit par cristallisation dans le mélange de ligrofne et de benzine.

Le diméthylmétamidophénol fond à 86°, le diéthylmétamidophénol à 74°.

On peut aussi préparer ces dérivés en chauffant 8 heures à 170° en autoclave, 1 p. de chlorhydrate de métamidophénol avec 3 p. d'alcool méthylique. On distille ensuite l'alcool restant, on fait digérer le résidu avec du carbonate de soude en excès, puis on épouse ce mélange avec de l'éther. Le diméthylmétamidophénol brut obtenu par évaporation des extraits éthérisés est précipité par distillation et cristallisation.

Le diéthylamidophénol s'obtient dans les mêmes conditions et avec 1 p. d'amido-phénol et 3 p. d'alcool éthylique chauffés 10 heures à 170°. Pour éliminer un peu de dérivé monoéthylé, il est bon de purifier le produit distillé dans le vide ou dans un courant d'acide carbonique, en le dissolvant dans l'acide acétique étendu et fractionnant la précipitation par le carbonate de soude jusqu'à ce que les gouttes huileuses qui se séparent, refroidies, se prennent au contact d'un cristal de diméthylamidophénol. On filtre, on précipite complètement la dissolution par du carbonate de soude et on fait cristalliser le produit, par exemple dans un mélange de sulfure de carbone et de pétrole.

Tétraméthylrhodamine. — Dans une chaudière munie d'un agitateur et chauffée au bain d'huile, on introduit un mélange de 10^{kg} de diméthylmétamidophénol et 12^{kg} d'anhydride phthalique; on chauffe 4 à 5 heures à 170-175°, autant que possible à l'abri de l'air. La masse fondu se solidifie à la fin de l'opération, elle est formée de phthalate de rhodamine insoluble dans l'eau. On la pulvérise et on la fait digérer plusieurs heures avec 10^{kg} d'ammoniaque à 18 p. 100 et 160^{lit} d'eau, à la température ordinaire, puis on agite avec de la benzine pour extraire la base. Cette benzine est agitée à son tour avec de l'acide chlorhydrique dilué et chaud; celui-ci décanté laisse déposer, par le refroidissement, le chlorhydrate de rhodamine cristallisé.

On peut aussi traiter la fusion brute par du carbonate de soude chaud et transformer directement le résidu en sel livrable au commerce, soit chlorhydrate, sulfate ou oxalate.

Le chlorhydrate se dissout facilement dans l'eau et l'alcool avec une superbe couleur rouge violacé et une fluorescence orange; il se précipite à l'état cristallin de ses solutions pas trop diluées par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique; il forme alors des paillettes mordorées qui laissent passer la lumière avec une coloration violette caractéristique. Un grand excès d'acide fait passer la couleur à l'orange.

L'acide sulfurique concentré dissout le produit en jaune.

La base est à peu près insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool; elle est peu soluble dans l'éther et la benzine et ses solutions sont incolores mais, par addition d'un acide dilué, donnent aussitôt la coloration cramoisie du sel correspondant.

La couleur teint les fibres animales en bain neutre ou légèrement acétique, en donnant toutes les nuances du rose le plus tendre au cramoisi plein; sur coton tannisé, les nuances sont plus bleuâtres et plus ternes.

Les solutions de la couleur sont décolorées rapidement à froid par la poudre de zinc et l'ammoniaque; le ferricyanure rétablit la couleur primitive.

Tétraéthylrhodamine. — Elle se prépare exactement comme le dérivé méthylé et présente les mêmes caractères, sauf que la base est soluble dans l'eau et se dissout assez bien dans la benzine et l'éther; la couleur de ses sels est aussi plus bleuâtre.

Revendications. — 1^e Procédés de préparation de la rhodamine (phthaléine du métamidophénol) consistant en ce que 1 molécule d'anhydride phthalique et 2 molécules de métamidophénol sont condensées en présence d'acide sulfurique concentré;

2^e Procédés de préparation des dérivés méthylés ou éthylés dans les groupes amidés de la rhodamine dénommée en 1^e, consistant en ce que la rhodamine est chauffée avec les éthers haloïdes de méthyle ou d'éthyle;

3^e Procédés de préparation de la tétraméthyl ou tétraéthylrhodamine, consistant en ce que 1 molécule d'anhydride phthalique est condensée avec 2 molécules de dimé-

thyl ou diéthylmétamidophénol, à l'exclusion ou en présence d'agents de condensation;

4^e Procédé de préparation des diméthyl ou diéthylmétamidophénols dénommés en 3^e, consistant en ce que la métamidodiméthylaniline ou métamidodiéthylaniline est diazotée, que ce dérivé diazoïque ainsi obtenu est décomposé par l'ébullition de sa solution aqueuse, et que l'on isole à l'état solide le métamidophénol dialkylé ainsi formé, par extraction aux dissolvants neutres, distillation et cristallisation.

5^e Procédé de préparation des métamidophénols dialkylés désignés en 3^e et 4^e, consistant en ce que l'on chauffe le métamidophénol avec les éthers haloïdes de méthyle ou d'éthyle, ou le chlorhydrate de métamidophénol avec l'alcool méthylique ou éthylique, et que l'on sépare à l'état solide les métamidophénols dialkylés ainsi obtenus de la manière indiquée en 4^e.

Brevet allemand 45263, du 14 février 1888, de la FABRIQUE BADOISE ; 1^e addition au brevet 44002. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de couleurs du groupe de la métamidophénolphtaléine.

I. — Pour préparer des dérivés aromatiques de la rhodamine, on part des dérivés substitués aromatiques du métamidophénol, que l'on obtient en chauffant la résorcine avec les amines aromatiques (1).

Par exemple le dérivé diphenyle symétrique s'obtient avec la méthoxydiphénylamine décrite *Berichte*, 1883, p. 2786. On en introduit 15^{kg} avec 10^{kg} d'anhydride phthalique et 10^{kg} de chlorure de zinc dans une chaudière émaillée à agitateur, et on chauffe 4 à 5 heures à 160-170°, autant que possible à l'abri de l'air.

Le produit pulvérisé est mis à digérer à chaud avec de l'ammoniaque, recueilli sur un filtre et séché.

La base est insoluble dans l'eau froide ou chaude, peu soluble dans l'éther et dans la benzine, dont elle est précipitée par la ligroïne ; elle se dissout abondamment dans l'alcool chaud, et, par addition d'acide chlorhydrique, la solution devient d'un violet intense ; l'acide sulfurique la dissout en grenat. La poudre de zinc et l'ammoniaque décolorent la solution qui se recoloré par le ferricyanure.

II. — Comme spécimen de rhodamine dérivée de l'anhydride oxyphthalique, nous décrirons le composé obtenu en chauffant, dans les mêmes conditions que plus haut, 10^{kg} de monophénylmétamidophénol ou méthoxydiphénylamine, avec 10^{kg} d'anhydride β-oxyphthalique (2) ; la masse fondue et pulvérisée est digérée avec de la soude diluée et la couleur précipitée de cette solution par addition de sel ammoniac. On filtre, et on lave et séche le précipité.

La base est insoluble dans l'eau et les acides dilués, soluble en rouge écarlate dans l'acide sulfurique concentré et en grenat dans l'alcool ou les alcalis dilués ; en bain acide, elle teint la laine et la soie en violet plus rougeâtre que le produit décrit en 1^e.

III. — Pour la préparation de rhodamines dérivées de l'anhydride dichlorophtalique, on chauffe à 160°, dans les mêmes conditions que plus haut, un mélange de 10^{kg} d'anhydride dichlorophthalique, 12^{kg}, 500 de diméthylmétamidophénol et 6^{kg} de chlorure de zinc ; le produit pulvérisé est dissous dans 175^{kg} d'acide sulfurique à 66° à chaud, et cette solution refroidie est coulée en mince filet dans environ 900^{lit} d'eau froide ; on filtre, on lave et on séche le précipité.

(1) *Berichte*, 1881, p. 2315 (v. p. 189 et 146).

(2) Corps décrit *Berichte*, 1877, p. 1082.

Il se prépare par l'action de l'acide azoteux sur l'éther amidophthalique, obtenu par réduction de l'éther β-nitrophthalique (acide phthalique nitré) : il a pour constitution



il fond à 181° en perdant de l'eau et se transformant en anhydride, et se dissout à 10° dans 32 p. d'eau : les oxyphthaléines ressemblent tout à fait aux phthaléines.

La couleur est à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude en rouge violacé; l'alcool la dissout en rouge violacé avec fluorescence rouge. Elle se dissout facilement à froid dans les alcalis dilués, caustiques ou carbonatés, en rouge violacé avec fluorescence rouge, et se précipite en partie par un excès d'alcali. La benzine la dissout avec couleur rougeâtre faible; la solution éthérée est incolore; les acides développent aussitôt la couleur rouge violacé des sels, qui passe au rouge écarlate par un excès d'acide chlorhydrique, et au brun par un excès d'acide sulfurique. La poudre de zinc et l'ammoniaque donnent les mêmes réactions que les corps précédents. Le produit teint la soie en lilas avec fluorescence rouge, la laine en rouge violacé et le coton tannisé en violet bleuâtre.

La dichlorotétrahydrorhodamine se prépare comme la précédente, sauf qu'on prend 15^{1/2} de diéthylmétamidophénol; la base se distingue de son homologue par sa plus grande solubilité dans l'éther, la benzine et la ligroïne, et par la coloration plus bleuâtre de ses teintures.

On peut remplacer les anhydrides indiqués par les acides correspondants, soit en chauffant plus fort, soit en opérant avec un agent déshydratant. On peut aussi se passer de chlorure de zinc, mais la réaction n'est ni aussi complète, ni aussi rapide.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation de diphenylrhodamine symétrique consistant en ce que, en place du diméthyl ou diéthylmétamidophénol dénommé dans la troisième revendication du brevet principal, on condense par la chaleur 2 molécules de monophénylmétamidophénol (métaoxydiphénylamine) avec 1 molécule d'anhydride phthalique, avec ou sans la présence d'agents déshydratants;

2^e Procédé de préparation de la β -oxydiphénylrhodamine symétrique consistant en ce que, en place des composants de la rhodamine dénommés dans la troisième revendication du brevet principal (diméthyl ou diéthylmétamidophénol et anhydride phthalique), on condense d'une part 2 molécules de monophénylmétamidophénol et d'autre part 1 molécule d'anhydride β -oxyphthalique par la chaleur avec ou sans la présence d'agents déshydratants;

3^e Procédé de préparation de dichlorotetraméthylrhodamine ou de dichlorotétrahydrorhodamine consistant en ce que, en place de l'anhydride phthalique dénommé dans la troisième revendication du brevet principal, 1 molécule d'anhydride dichlorophthalique est condensée avec 2 molécules de diméthyl ou diéthylmétamidophénol par la chaleur, avec ou sans la présence d'agents déshydratants;

4^e Remplacement des anhydrides dénommés dans les revendications précédentes 1 à 3 par les acides phthaliques correspondants, avec emploi simultané d'agents déshydratants ou d'une température plus élevée nécessaire pour la formation des anhydrides.

Brevet allemand 46354, du 3 mai 1888, de la FABRIQUE BADOISE; 2^e addition au brevet 44002. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine.

Ce brevet est relatif à la préparation de la diéthyldiphénylrhodamine symétrique, préparée avec 10^{1/2} de métaoxyéthyldiphénylamine, éthylphénylmétamidophénol, avec 6^{1/2} d'anhydride phthalique et 10^{1/2} de chlorure de zinc, qu'on chauffe 5 heures au bain d'huile à 175-185°. Le produit est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et teint la soie en violet rougeâtre fluorescent.

Revendications. — Procédé de préparation de la diéthyldiphénylrhodamine symétrique, phénylethylmétamidophénolphthaléine, consistant en ce que, à la place du diméthyl ou diéthylmétamidophénol dénommé dans la troisième revendication du brevet principal, 2 molécules d'éthylphénylmétamidophénol (métaoxyéthyldiphénylamine) sont condensés par la chaleur avec 1 molécule d'anhydride phthalique avec ou sans la présence d'agents déshydratants.

Brevet allemand 46807, du 29 avril 1888, de la FABRIQUE BADOISE; 3^e addition au brevet 44002. — Perfectionnements dans le procédé de fabrication de couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine.

Pour transformer la diphenylrhodamine symétrique en couleur soluble à l'eau, on en introduit peu à peu 1⁴ dans 3 à 4¹ d'acide sulfurique fumant à 20 ou 30 p. 100 d'anhydride, en laissant la digestion se prolonger à la température de 20-30°, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve complètement dans l'eau alcaline; on verse dans l'eau, on neutralise par un lait de chaux, on filtre et on transforme en sel de soude. Celui-ci se dissout dans l'eau en violet; les acides précipitent l'acide sulfoconjugué insoluble.

Cette couleur teint la soie en violet fluorescent, plus rouge que le produit primitif; les teintures présentent une résistance remarquable à l'air et à la lumière.

Revendications. — Procédé de transformation de la diphenylrhodamine symétrique (phtaléine du phénylmétamidophénol) préparé d'après le procédé du premier brevet d'addition n° 45263 (1^{re} revendication), en une couleur soluble à l'eau par traitement à l'acide sulfurique fumant à une température ne dépassant pas 30°.

Brevet français 207742, du 20 août 1890, et allemand, M 7403, du 25 juillet 1890, à M. MAJERT. — Procédé de préparation de rhodamines acides.

On condense l'acide phthalique sulfoconjugué avec les métamidophénols alkylés.

Brevet allemand 47.451 du 18 mars 1888, de la FABRIQUE BADOISE, 4^e addition au brevet 44.002. — Perfectionnements dans le procédé de fabrication de couleurs du groupe de la métamidophénolphtaléine.

I. *Préparation de la tétrachlorotétraméthylrhodamine.* — On fond à 180-190°, pendant 5 heures, 3¹ de diméthylmétamidophénol avec 6¹,500 d'anhydride tétrachlorophthalique. La masse bleu foncé solide après refroidissement est pulvérisée et traitée par l'ammoniaque étendue; au bout de quelques heures, on précipite par du sel le peu de couleur dissoute, on filtre et on lave la partie insoluble avec de l'eau salée. Le résidu est dissous dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, puis précipité par l'eau où il est insoluble. Sa solution alcoolique est violette avec fluorescence rouge cuivre : il teint la soie en violet rouge avec forte fluorescence.

II. *Préparation de la tétrachlorotétraéthylrhodamine.* — Ce corps ne diffère pas du dérivé tétraméthylé; on le prépare comme lui mais en partant du diéthylmétamidophénol.

III. *Préparation de la dichlorodiphénylrhodamine.* — On chauffe à 170-200°, pendant 5 heures, 7¹ de monophénylmétamidophénol (métaoxydiphénylamine) avec 5¹ d'acide dichlorophthalique et 8¹ de chlorure de zinc ; le produit pulvérisé est successivement épuisé par l'acide chlorhydrique dilué, la soude faible et l'eau, enfin on le purifie par une dissolution dans l'alcool. On a ainsi une poudre bleu indigo foncé à reflets métalliques, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, soluble dans l'alcool avec une couleur bleue et qui teint la soie en bleu très fluorescent.

IV. *Préparation de la tétrachlorodiphénylrhodamine.* — On la prépare comme la précédente couleur en remplaçant les 5¹ d'acide dichlorophthalique par 6¹ d'acide tétrachlorophthalique et chauffant 5 heures à 210°. Le produit est une poudre noir verdâtre que l'alcool chaud dissout en petite proportion avec une couleur bleu grisâtre; les nuances sur soie sont grises avec forte fluorescence.

V. *Préparation de la diparacrésylrhodamine symétrique.* — On chauffe 4 heures à 165-170° 20¹ de métaoxyphénylparacrésylamine (I), 5¹ d'anhydride phthalique et 14¹ de chlorure de zinc, le produit traité comme plus haut (III et IV) forme une poudre à reflets cuivrés, soluble dans l'alcool en violet bleuâtre avec forte fluorescence cuivrée, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, la benzine et l'éther; les nuances sur soie sont violet bleu, beaucoup plus bleu que la diphenylrhodamine, avec forte fluorescence rouge cuivrée.

VI. *Préparation de la dichloroparacrésylrhodamine.* — On fond pendant

(1) Hatschek et Zega : *Journ. Prakt. chim.*, (2), t. XXXIII, p. 209.

4 heures à 180-190°, 20^{kg} de métaoxyphénylparacrésylamine, 12^{kg} d'anhydride dichlorophthalique et 15^{kg} de chlorure de zinc; le produit est purifié comme plus haut et donne un bleu noir soluble à l'alcool et très fluorescent.

VII. *Préparation de la tétrachlorodiparacrésylrhodamine.* — On chauffe 5 heures à 180-190°, 20^{kg} de métaoxyphénylparacrésylamine, 15^{kg} d'anhydride tétrachlorophthalique et 15^{kg} de chlorure de zinc; on obtient une poudre vert bleuâtre foncé dont la solution alcoolique teint la soie en gris à fluorescence cuivrée.

Si dans les dérivés précédents, on remplace les combinaisons paracrésylées par leurs isomères ortho, on obtient des dérivés de la rhodamine dont les caractères sont très voisins et les nuances sur tissu un peu plus rouges.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation de la tétrachlorotétraméthylrhodamine (ou tétrachlorotétrathylrhodamine) consistant en ce que, en place de l'anhydride phthalique dénommé dans la troisième revendication du brevet principal, on condense par la chaleur 1 molécule d'anhydride tétrachlorophthalique avec 2 molécules de diméthylmétamidophénol (ou diéthylmétamidophénol) avec ou sans la présence d'agents déshydratants;

2^e Procédé de préparation de dichlorophénylrhodamine symétrique (dichlorophthaléine de phénylmétamidophénol) ou de la tétrachlorodiphénylrhodamine symétrique (tétrachlorophthaléine) consistant en ce que, en place de l'anhydride phthalique dénommé dans la première revendication du premier brevet d'addition, on condense 1 molécule d'anhydride dichloro ou tétrachlorophthalique avec 2 molécules de métaoxydiphénylamine, en chauffant avec ou sans la présence d'agents déshydratants;

3^e Procédé de préparation de dicrésylrhodamine symétrique consistant en ce que, en place de monophénylmétamidophénol (métaoxydiphénylamine) dénommée dans la première revendication du premier brevet d'addition, on condense 2 molécules de para ou orthomonocrésylmétamidophénol (métaoxyphénylcrésylamine para ou ortho) avec 1 molécule d'anhydride phthalique, en chauffant avec ou sans la présence d'agents déshydratants.

4^e Procédé de préparation de dérivés dichlorés ou tétrachlorés de la crésylrhodamine dénommée en 3^e, par l'emploi de l'acide dichloro ou tétrachlorophthalique en place de l'anhydride phthalique dénommé.

Brevet allemand 48731, du 1^{er} février 1889, de la FABRIQUE BADOISE; 5^e addition au brevet 44002. — Perfectionnements dans le procédé de fabrication de couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine.

Revendications. — Procédé de préparation de la diméthyl ou diéthylrhodamine symétrique consistant en ce que, en place de 2 molécules de diméthyl ou diéthylmétamidophénol dénommé dans la troisième revendication du brevet principal, on condense 2 molécules de monométhyl ou monoéthylmétamidophénol avec 1 molécule d'anhydride phthalique avec ou sans la présence d'agents déshydratants.

Le chlorhydrate de diméthylrhodamine cristallise en aiguilles violacées à reflet violet; il se dissout dans l'alcool en rouge fluorescent et dans l'eau en rouge brun, en se prenant en gelée par refroidissement de cette solution. Sa solution dans l'eau chaude donne, avec les alcalis, un précipité de lamelles violacées à reflets verdis.

Le chlorhydrate de diéthylrhodamine se dissout d'abord en petite quantité dans l'eau, puis se décompose en laissant se précipiter la base.

Brevet allemand 54085, du 8 août 1889, de la fabrique de couleurs F. BAYER D'ELBERFELD. — Matières colorantes du groupe des phthaléines préparées avec l'acide dioxybenzoylbenzoïque et ses dérivés substitués.

On chauffe 4 à 5 heures à 150-160°, dans une chaudière avec agitateur, 25^{kg} d'acide dioxybenzoylbenzoïque, 14^{kg} de diméthylmétamidophénol et 30^{kg} de chlorure de zinc. On reprend par un mélange d'alcool et d'acide acétique cristallisables, puis on dissout la couleur dans des alcalis faibles et on précipite par le sel marin. En reprenant par l'eau bouillante, on redissout la couleur et on laisse les impuretés insolubles; on réunit la dissolution à l'eau mère salée et on précipite le produit par un acide.

La combinaison, moitié rhodamine, moitié résorcine, ou rhodaminol, se dissout dans la potasse ou la soude, et les sels alcalins, obtenus par évaporation à sec, forment des masses à reflets verts, très solubles dans l'eau et l'alcool en rouge avec fluorescence vert jaune que l'on retrouve aussi sur soie; sur laine en bain acide on a des ponceaux. Les laques sont légèrement solubles à l'eau bouillante, celle d'alumine est rouge orangé, celle de fer rouge brun, celle de chrome rouge, celle d'étain cramoisi.

Les dérivés mono et dibromés de l'acide dioxybenzoylbenzoïque se comportent de même et donnent des couleurs analogues, mais un peu plus bleues.

L'action successive du perchlorure de phosphore et de la diéthylamine fournit le rhodamine.

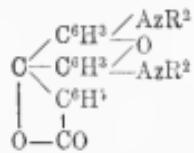
Brevet 54684, du 3 avril 1890, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation de la rhodamine.

Le diéthylrhodol du brevet 54685, par l'acide dioxybenzoylbenzoïque et le diéthylmétamidophénol, débarrassé de la rhodamine formée, est chauffé avec 85 p. 100 d'oxychlorure de phosphore et autant de perchlorure, à 100°, en montant doucement à 140°. Le produit repris par la soude faible, lavé et séché, forme le chlorure de diéthylrhodol, produit rougeâtre très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, fondant à 149-150°.

Chaussé 20 heures à 200° avec du chlorhydrate de diéthylamine, de l'acétate de soude, du chlorure de zinc et de l'alcool, il fournit de la rhodamine que l'on extrait par l'acide chlorhydrique.

Brevet allemand 48367, du 3 juillet 1888, de la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation de la rhodamine.

Le chlorure de fluorescéine obtenu par le perchlorure de phosphore et la fluorescéine (Baeyer, *Ann. Chem.*, t. 183, p. 18), donne avec les amines secondaires des dérivés amidés du type



La diéthylamine, par exemple, donne la rhodamine.

Pour la préparer, on chauffe 12 heures à 200-220°, en autoclave, 5 p. de chlorure de fluorescéine, 4 p. de chlorhydrate de diéthylamine, 5 p. d'acétate de soude cristallisé et 8 p. d'alcool. Outre la rhodamine, il se forme une autre substance insoluble dans les acides faibles et qui, chauffée avec de l'alcool et un peu d'acide chlorhydrique, se transforme en rhodamine. Par suite, on dissout le produit dans l'alcool avec 10 p. 100 d'acide chlorhydrique, on fait bouillir 5 heures au réfrigérant ascendant, on distille l'alcool et on chauffe le résidu avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique. La couleur est ensuite précipitée par le sel.

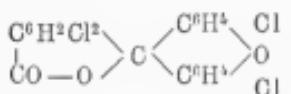
On peut remplacer l'acétate de soude par d'autres sels alcalins, phosphate de soude, alcalis, chaux, pour mettre la diéthylamine en liberté; néanmoins l'acétate est préférable.

Revendications. — Procédé de préparation d'une couleur rouge consistant en ce que l'on fait agir à chaud la diéthylamine sur le chlorure de fluorescéine.

Brevet allemand 49057, du 1^{er} septembre 1888, addition au brevet 48367, à la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation de couleurs par le chlorure de fluorescéine.

Les dérivés substitués du chlorure de fluorescéine réagissent également sur les amines secondaires en donnant des couleurs basiques.

Par exemple, la dichlorofluorescéine dérivée de l'acide dichlorophthalique (p. 280) est mélangée intimement avec 1 1/8 p. de perchlorure de phosphore dans une chaudière montée sur bain d'huile et reliée à une hotte de tirage; quand la réaction est complète et qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on chauffe 4 à 5 heures à 100-110°. Le produit est traité par la soude bouillante faible, le résidu est lavé et séché, puis purifié par cristallisation dans le toluène. Il fond à 257°, est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et a pour formule.



En partant de ce composé nouveau, ou du dichlorure de tétrachlorofluorescéine déjà connu (*Ann. Chem.*, CCXXXVIII, 336), on obtient, avec la diméthylamine et la diéthylamine, des rhodamines plus bleues et moins solubles dans l'eau.

Par exemple, on chauffe à 220°, pendant 12 heures, 8 p. de chlorure de dichlorofluorescéine, 5 p. de chlorhydrate de diéthylamine et 2,3 p. de chaux vive ou 6,8 p. d'acétate de soude déshydraté, avec ou sans 5 p. de chlorure de zinc; on peut ajouter ou non un peu d'alcool. Le produit est dissous dans l'alcool, filtré, l'alcool distillé, et le résidu épuisé par le carbonate de soude bouillant; ce dernier est sursaturé par l'acide chlorhydrique et la couleur précipitée par le sel. On peut aussi dissoudre le produit huit dans l'acide sulfurique concentré et précipiter par l'eau.

Les monoamines primaires et secondaires aromatiques donnent des produits insolubles dans l'eau (on peut les sulfoconjuguier) et à peine basiques; les diamines donnent des produits basiques et peu solubles. Ainsi le chlorure de fluorescéine engendre:

Du rouge avec l'orthotoluidine, les xylidines, la pseudocumidine;

Du violet rouge avec l'aniline, la méthyl ou éthylaniline, l' α -naphthylamine, la phénylhydrazine;

Du violet avec la paratoluidine, la β -naphthylamine, la méta ou paraphénylenediamine;

Du bleu avec la paramidotiphénylamine.

Par exemple on chauffe, 1 à 2 heures, à 210-220° 3,7 p. de chlorure de fluorescéine, 1,9 p. d'aniline et 3 p. de chlorure de zinc, et on reprend le produit par l'alcool et l'acide chlorhydrique, ou par l'acide sulfurique pour précipiter ensuite la couleur par l'eau.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation de couleurs consistant en ce qu'on remplace, dans le procédé protégé par le brevet 48367, la diéthylamine par d'autres amines, et notamment qu'on fait réagir à chaud sur le chlorure de fluorescéine, l'aniline, l'ortho ou paratoluidine, la xylidine (du xylène de l'industrie), l' α -métaxylidine, la pseudocumidine, l' α ou β -naphthylamine, la métaphénylenediamine, la phénylhydrazine, la métanitraniline, la monométhyl ou éthylaniline, la paramidotiphénylamine;

2^e Procédé de préparation de couleurs consistant en ce que l'on emploie dans le procédé protégé par le brevet 48367, au lieu du chlorure de fluorescéine, ses dérivés substitués; et notamment sont revendiquées les couleurs qui dérivent:

a. — Du chlorure de dichlorofluorescéine par l'action de la diméthylaniline, de la diéthylaniline, de la paratoluidine, de la monoéthylaniline et de la phénylhydrazine;

b. — Du chlorure de tétrachlorofluorescéine par l'action de la diéthylamine, de la monoéthylaniline et de la paratoluidine;

c. — Du chlorure d'éosine (chlorure de térahromofluorescéine) par l'action de l'aniline et de la paratoluidine.

Brevet allemand 53308 du 19 octobre 1889, 2^e addition au brevet 48367, de L'USINE DE COULEURS DE HÖCHST. — Matières colorantes dérivées du chlorure de fluorescéine.

En place des amines du brevet principal et du premier brevet d'addition, on peut employer les éthers des amidophénols comme l'orthoanisidine, la parapisisidine, l'orthophénétidine, la paraphénétidine, l'amidoparaméthylcrésyloïl, le paramidobenzylphénol, qu'on fait réagir sur le chlorure de fluorescéine en présence du chlorure de zinc. On chauffe par exemple à 220-230° pendant 1 heure, la masse est alors dure, on l'épuise par l'acide chlorhydrique faible et chaud. La couleur reste comme résidu; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en violet bleu foncé et se laisse sulfoconjuguer. Les sulfodérivés des ortho et leurs sels sont plus solubles que ceux des para.

Revendications. — 1^e Préparation de matières colorantes par la réaction des amidophénols sur le chlorure de fluorescéine ou des dichlorofluorescéines;

2^e Solubilisation des couleurs solubles à l'alcool obtenues suivant le paragraphe 1, par l'acide sulfurique concentré ou fumant.

Brevet allemand 48980, du 14 avril 1889, à la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST.

— Procédé de préparation d'une combinaison amidée du chlorure de fluorescéine.

On obtient un dérivé amidé du chlorure de fluorescéine en chauffant le chlorure de fluorescéine avec 1 1/2 p. d'ammoniaque aqueuse concentrée à 190-200°, pendant 6 à 8 heures, ou avec le sel ammoniac, la chaux et le chlorure de zinc à 240-260°.

Ce composé a pour formule $C^{10}H^{11}Cl^2AzO^2$, il est incolore, fond à 235°, est insoluble dans l'eau, les acides et alcalis dilués, mais très soluble dans l'alcool chaud, le chloroforme et la benzine; il se dépose de ce dernier dissolvant en prismes contenant du dissolvant combiné qui se dégage à l'air.

Il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré, ni par la poudre de zinc en solution alcoolique et alcaline bouillante.

Fondu avec les bases grasses ou aromatiques, ou leurs chlorhydrates, en présence de chlorure de zinc, vers 250-270°, il donne des couleurs rouges ou violettes qu'on peut rendre solubles dans l'eau par la sulfoconjugaison.

Par exemple, 7,4 p. de dérivé imidé, 6 p. de β -naphthylamine et 6 p. de chlorure de zinc sont chauffées, 2 heures, à 260°; la masse pulvérisée est épuisée à chaud par l'acide chlorhydrique faible, dissoute dans l'alcool et précipitée par l'eau.

Brevet allemand 56293 du 15 janvier 1890, et français 204867 du 8 avril 1890, à L. CASSEILLA ET C°. — Procédé pour préparer des couleurs basiques rouges avec la fluorescéine.

La fluorescéine donne avec l'ammoniaque une imide, avec l'aniline un composé rouge orangé soluble dans les alcalis, non basique et sans fluorescence; la diméthylaniline, au contraire, se substitue successivement aux deux hydroxyles.

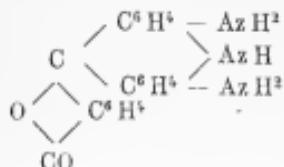
Le premier produit, phénol et amine substituée, est appelé diméthylrhodaminol; il a des tendances basiques, il est rouge avec belle fluorescence jaune. Il teint le coton au tannin. Il fournit un chlorhydrate et un sel sodique rouge.

Pour le préparer, on chauffe la fluorescéine en solution alcoolique avec la diméthylaniline à 140-160°; la réaction est incomplète, mais à plus haute température (180°) il se fait la rhodamine tétraméthylée du brevet 44002. Avec l'eau, il faut chauffer beaucoup plus haut.

On rend alcalin par la soude, on distille l'excès de diméthylaniline et on précipite la couleur par l'acide acétique; on filtre et on précipite la tétraméthylrhodamine par l'acide chlorhydrique et le sel.

Brevet français 204775, du 2 avril 1890, et allemand 56506, du 6 avril 1890, à la SOCIÉTÉ DE SAINT-DENIS. — Préparation de matières colorantes dérivées de la fluorescéine.

En chauffant 6 à 8 heures en autoclave, à 160-180°, 10% de fluorescéine avec 15% d'ammoniaque, il se forme, outre le composé,



un composé à la fois hydroxylé et amidé, soluble dans les alcalis et les acides ; on dessèche le produit total de la réaction et on le chauffe 12 à 15 heures à 150-175°, avec 20% de bromure d'éthyle, 5%, 600 de soude caustique sèche et 40% d'alcool à 90% ; on chasse l'alcool par distillation, on lave à l'eau et on épue par la soude étendue ; il reste une partie insoluble qui se dissout dans les acides et constitue le produit indiqué plus haut, et il se dissout un produit teignant en rouge saumon, avec fluorescence verte ; on sature par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec.

On obtient un composé analogue soluble, à côté de la tétraméthylrhodamine, en chauffant 15 à 20 heures en autoclave, à 180-210°, 10% de fluorescéine avec 10% de solution à 33 p. 100 de diméthylamine; après avoir enlevé l'excès de celle-ci à la vapeur, on lave à l'eau froide et on sépare les produits comme plus haut.

On peut remplacer l'éther bromhydrique par les iodures ou chlorures de l'alcool ou de ses homologues, ou la diméthylamine par des bases mono ou dialkylées, l'aniline, etc.

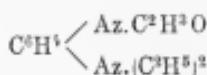
Brevet M 7325, du 22 juin 1890, de W. MAJERT, à Berlin. — Matières colorantes rouges basiques obtenues avec l'acide phthalique et les métaphénylénediamines alkylées.

On chauffe 24 heures à 170-175° en autoclave, 16^{kg},400 de tétraméthylmétaphénolénediamine (ou 13^{kg},600 de métamidodiméthylaniline) avec 8^{kg},300 d'acide phthalique, 20^{kg} d'acide chlorhydrique à 38,5 p. 100 et 30^{kg} de chlorure de zinc; la masse est ensuite épuisée à l'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique; après filtration, on précipite par le sel un produit qui teint la soie et la laine en rouge vif, avec fluorescence jaune prononcée.

Les dérivés éthylés se comportent de même, mais les nuances sont plus bleutées.

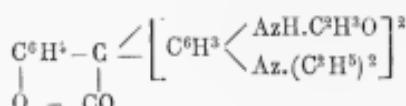
Brevet allemand 49850, du 11 mai 1889, à la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST.
— Procédé de préparation de la flavéosine.

Les flavéosines appartiennent à la fois aux phthaléines et aux acridines. On prépare d'abord un produit intermédiaire en condensant l'anhydride phthalique avec 2 molécules d'acetylémétamidodiéthylaniline.



et 1 molécule d'anhydride acétique, ou 2 molécules de métamidodiméthylaniline et 3 molécules d'anhydride acétique, pendant 2 à 3 heures, à 140-150°.

L'acide acétique formé est ensuite distillé, et le résidu réinséré, mis à cristalliser dans l'alcool, fournit des prismes incolores de diacetyl diamido diéthylaniline-phthaléine fusible à 248°, devenant rougeâtres par un long séjour à l'air.



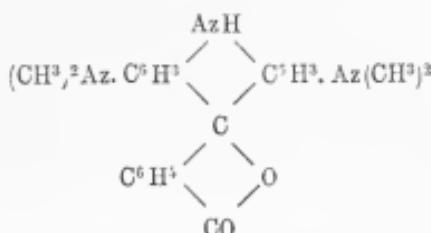
Ce corps est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid et l'éther. Les acides minéraux le saponifient en séparant le groupe acétyle et condensant la plus grande partie du restant en flavéosine.

Pour cela, on dissout 1 p. de ce composé dans 15 à 20 p. d'acide chlorhydrique à 20 p. 100, et on fait bouillir tant que la coloration rouge formée augmente d'intensité. On laisse refroidir et on précipite la couleur par le sel marin avec ou sans chlorure de zinc.

Le chlorhydrate cristallise en aiguilles brillantes jaune brun, le sulfate en prismes mordorés. La base précipitée de ses sels par le carbonate de soude forme des lamelles dorées brillantes.

La flavéosine teint la soie, en bain faiblement acide, en rouge orange avec magnifique fluorescence jaune verdâtre, la laine et le coton tannisé en rouge orange; ces nuances offrent à peu près la même solidité à la lessive et à la lumière que celles à la rhodamine.

La flavéosine a pour formule



On l'obtient aussi en chauffant avec l'ammoniaque le composé du brevet 48980, puis méthylant le produit.

Brevet allemand 51983, du 15 décembre 1888, de la fabrique de couleurs F. BAYER ET C°. — Procédé de préparation de rhodamines succiniques.

Si l'on fait agir le métamidophénol, ou mieux ses produits substitués sur l'anhydride succinique avec ou sans la présence d'agents déshydratants, on obtient des couleurs qui sont de fait inapplicables sur laine et sur soie, mais qui teignent le coton (mordancé au tanin ou aussi au stannate d'alumine), le papier et toutes les fibres végétales en superbe rouge bleuâtre ou violacé, et cela environ 6 à 8 fois plus énergiquement que la rhodamine.

NOTA. — C'est la rhodamine S.

Brevet 54997, du 17 juin 1890, à la SOCIÉTÉ BALOISE POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE. — Matières colorantes rouges du groupe des rhodamines succiniques.

Ce procédé consiste à appliquer à la succinéine de la résorcine la méthode du brevet 56293, en la chauffant avec la diméthylamine et l'alcool à 170-200° en autoclave, pendant 14 heures ; on dilue, on ajoute de la soude, on chasse l'excès de diméthylamine par la vapeur, on agite avec de l'éther ou de la benzine, qui dissout la rhodamine succinique formée et qu'on transforme en chlorhydrate. La solution alcaline, précipitée par un acide, fournit le rhodaminol. Cette rhodamine teint la soie en rose à fluorescence rouge cinabre prononcé.

NOTA. — On obtient aussi des rhodamines au naphtol en portant des amido-naphtols ; ceux-ci se préparent en fondant sous pression à 240-260° les naphtylaminesulfites de soude avec la soude et un peu d'eau ; on chauffe ces amidonaphtols comme d'habitude, avec les acides phthalique et sulfurique. Le produit est peu soluble dans l'eau et teint en rouge orange, plus rouge avec les dérivés du β-naphtol. En les sulfoconjuguant avec l'acide sulfurique à 20 p. 100 d'anhydride, on obtient des produits très solubles dans l'eau et encore plus rouges.

Le diéthylamidonaphtol, que l'on obtient en fondant à la soude en autoclave la diméthyl-β-naphtylamine-β-sulfoconjuguée, fondu avec l'anhydride phthalique à 225°, donne une couleur rouge que l'on peut précipiter par le sel.

On peut préparer ainsi une série de dérivés des naphthols diphenylés, crésylés, benzylés, méthylés, éthylés ou mixtes, de même qu'on pourra partir des phénols, crésylols, xylénols, de l'orcine, de l'hydroquinone, etc., métamidés et substitués et les combiner aux acides oxalique, citrique, tartrique, malique, camphorique, etc., donnant des composés analogues aux phtaléines ; enfin, on peut chlorer, bromer, ioder ou nitrer ces composés.

DÉRIVÉS AZOÏQUES DE LA RHODAMINE

Ces dérivés ont été préparés par M. Villon : on dissout 3^{1/2},700 de chlorhydrate de rhodamine dans 50^{1/2} d'eau ; on ajoute 3^{1/2},600 d'acide chlorhydrique à 21° B., et on verse une solution de 1^{1/2},400 de nitrite de soude dissous dans 10^{1/2} d'eau.

Le dérivé tétrazoïque ainsi obtenu peut être combiné aux divers phénols, naphthols, amines, dérivés sulfoconjugués, ou même aux diverses rhodamines. Les couleurs suivantes ont paru à l'auteur offrir de l'intérêt.

Rouge Carnot. — A la solution précédente on ajoute une dissolution aqueuse de 7^{1/2},500 de rhodamine ; au bout de 24 heures on précipite par le sel. La couleur est peu soluble dans l'eau, très soluble dans les alcalis, et teint la soie en rouge violacé.

Rouge Carnot R. — A la solution précédente on ajoute une dissolution de 7^{1/2},500 de β-naphtol-disulfite R de soude ; le produit précipité par le sel donne un rouge plus soluble dans l'eau.

Rouge Villon. — On part de la rhodamine au naphtol, préparée avec l'amidonaphtol et l'anhydride phtalique.

On en dissout 4^{1/2},400 dans 50^{1/2} d'eau avec 3^{1/2},600 d'acide chlorhydrique, et on y verse peu à peu, en refroidissant, 4^{1/2},300 de nitrite de soude dissous dans 45^{1/2} d'eau. Au bout de 6 heures, on ajoute 2^{1/2},390 de sel de soude du dérivé monosulfoconjugué de la rhodamine au naphtol, puis après 12 heures, 3^{1/2},250 de naphtylamine monosulfite de soude. Au bout de 12 heures, on précipite par le sel. Cette couleur teint les fibres en un beau rouge violacé.

ROSAMINES

Les benzéines, découvertes en 1878 par Doeblner, résultent de l'action du trichlorure de benzyle sur les phénols (p. 347) ; elles présentent certaines analogies avec les phtaléines, mais leur faible pouvoir colorant n'en permettait pas l'emploi. En remplaçant les phénols par le métamidophénol et ses dérivés substitués, on obtient une série de belles matières colorantes auxquelles la Société pour l'industrie chimique de Bâle a donné le nom de rosamines ; elles ressemblent aux rhodamines, mais donnent des nuances plus violettes avec fluorescence plus rouge.

On obtient par exemple la tétraméthylrosamine en chauffant à 60° un mélange de 2 molécules de diméthylmétamidophénol avec 1 molécule de trichlorure de benzyle et du sable ou de la benzine en quantité suffisante pour modérer la réaction ; on termine en chauffant à 100°. On chasse l'excès de trichlorure par

un courant de vapeur, on dissout la couleur dans l'acide chlorhydrique faible et on précipite par le sel marin.

Le chlorhydrate de la couleur cristallise en aiguilles rouge foncé à reflets bleu acier ; sa solution est rouge violacé avec fluorescence orange. Le chloroplatinate est un précipité rouge peu soluble.

Les sels sont solubles dans l'eau et l'alcool ; la poudre de zinc acide ou ammoniacale les décolore et la couleur ne revient pas à l'air. La soude ne précipite pas ces solutions, mais les rend plus bleues en atténuant la fluorescence.

La couleur se fixe directement sur soie et laine en bain acide, sur jute en bain neutre, sur coton tannisé ; la soie et le jute offrent une fluorescence rouge jaunâtre, surtout après avivage à l'acide sulfurique. Mais la sensibilité de ces couleurs aux acides en restreint l'emploi.

La tétraéthylrosaminé est plus violacée que la précédente.

Avec la métaoxydiphénylamine on obtient un violet soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau, qui est la diphénylrosamine.

Brevet allemand 51348 du 27 juillet 1889, de la fabrique de couleur de Hoechst. — Procédé de préparation de couleurs basiques du groupe de la métamidophénolbenzéine (rosindamines).

Ces couleurs sont obtenues par l'action de la diméthylamine ou diéthylamine sur le chlorure de résorcine-benzéine. Pour préparer ce composé on chauffe lentement à 100° un mélange en parties égales de résorcine-benzéine sèche et de pentachlorure de phosphore, et on chauffe enfin à 140°, jusqu'à ce qu'on n'observe plus de réaction au sein de la masse fondue et devenue épaisse. Le produit refroidi est broyé aussi fin que possible avec de l'eau, lavé à plusieurs reprises par décantation avec de l'eau froide, puis traité par la soude faible, à 1 p. 100 environ, jusqu'à ce que la réaction reste alcaline. On rassemble sur un filtre, on lave à l'eau froide, on presse, on séche et on fait cristalliser dans l'éther ; le chlorure forme de gros prismes brillants, légèrement jaunâtres, fondant à 149°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans les dissolvants usuels.

Pour préparer la tétraméthylmétamidophénolbenzéine, ou tétraméthylrosiudamine, on chauffe un mélange de 3^{1/2}, 4 chlorure de résorcine-benzéine, 1^{1/2}, 7 chlorhydrate de diméthylamine, et 1^{1/2}, 7 acétate d'ammoniaque, dans un vase émaillé muni d'un agitateur, d'abord progressivement à 120°, puis finalement de 150 à 160°. La réaction est terminée quand la masse fondue est devenue solide et a pris des reflets métalliques, c'est-à-dire au bout d'une heure à une heure et demie ; le produit est pulvérisé, dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, filtré, et le contenu est précipité par le chlorure de zinc et le sel marin. Le chlorhydrate de tétraméthylmétamidophénolbenzéine ainsi obtenu forme de petites aiguilles brunes à reflets métalliques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool en beau rouge avec fluorescence orange, et teint la laine et la soie en beau rouge, en bains faiblement acides ; les nuances sur soie offrent une fluorescence orange. Pour préparer la tétréthylmétamidophénolbenzéine (tétraéthylrosindamine), on remplace dans les prescriptions précédentes le chlorhydrate de diméthylamine par une quantité équivalente de chlorhydrate de diéthylamine.

Brevet allemand n° 52030 du 21 août 1889 ; addition au brevet 51348, de la fabrique de couleurs de Hochst. — Perfectionnements dans la préparation des couleurs basiques du groupe de la métamidophénolbenzéine (rosindamine).

Dans le brevet principal, nous avons montré que le chlorure de résorcine-benzéine se combine avec la plus grande facilité avec les amines secondaires de la série grasse, pour engendrer des couleurs rouges basiques, que nous considérons comme des dérivés alkylés d'une métanitrophénolbeuzéine.

Le chlorure de résorcine-benzéine agit également sur toutes les amines aro-

matiques et donne des couleurs rouges ou violettes, que nous regardons comme des métamidophénolbenzéines dialkylées symétriques, spécialement avec l'aniline, les toluidines ortho et para, xylidine du xylène commercial, les α - et β -naphtylamines.

Par exemple, la diphenylrosindamine se prépare en chauffant poids égaux d'aniline et de chlorure de résorciné-benzéine, dans une marmite émaillée à agitateur, d'abord à 100°, puis peu à peu jusqu'à 130-150°, pendant une à deux heures. On extrait l'aniline par l'acide chlorhydrique dilué, on lave, on séche et on fait cristalliser dans l'alcool avec un peu d'acide chlorhydrique.

La diphenylrosindamine forme des cristaux à reflets cuivrés, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, qu'ils colorent en un beau violet : elle teint la soie en un beau violet bleu.

Revendications. — Procédé pour préparer des matières colorantes de nuance rouge violet ou bleu violacé, consistant à faire réagir sur le chlorure de résorciné-benzéine les amines aromatiques au lieu de la diméthylamine (ou de la diéthylamine) dont il est parlé dans notre demande de brevet principal en date du 25 juillet 1889.

Brevet 56018, du 17 mai 1889, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation de matières colorantes du groupe de la métamidophénolphthaléine.

On chauffe au bain-marie dans une chaudière émaillée avec agitateur, autant que possible à l'abri de l'air, 10^{kg} de trichlorure de benzyle, 15^{kg} de diéthylmétamidophénol et 20^{kg} de toluène ; au bout de 4 ou 5 heures, on distille le toluène à la vapeur, on reprend par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on filtre après refroidissement et on ajoute du sel marin jusqu'à ce que la couleur commence à précipiter, puis du chlorure de zinc ; la couleur est purifiée par redissolution et précipitation.

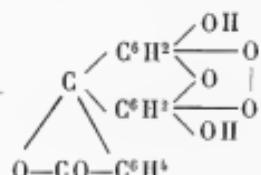
La tétréthylbenzorhodamine ainsi obtenue est une poudre violette peu soluble dans l'eau froide, plus soluble en présence d'acide chlorhydrique ; les alcalis précipitent la base soluble dans l'alcool en rouge, avec fluorescence jaune orange, soluble dans l'éther en jaune rougeâtre sans fluorescence ; dans l'acide chlorhydrique, en rouge écarlate clair ; dans l'acide sulfurique, en jaune.

Elle teint la laine et la soie en rouge bleuté à reflets orangés, le coton au tannin en rouge violacé, le coton pour rouge turc en rouge pur.

La tétraméthylbenzorhodamine s'obtient de même et offre les mêmes propriétés.

GALLÉINE

La galléine, appelée aussi violet d'anthracène ou d'alizarine, est un produit d'oxydation de la phthaléine pyrogallique ; on lui donne pour formule :



On la prépare en chauffant 1 p. d'anhydride phthalique avec 2 p. d'acide pyrogallique à 190-200° pendant quelques heures. Le liquide, d'abord incolore, devient rouge et opaque et s'épaissit. La masse fondue est dissoute dans l'alcool chaud, filtrée et traitée par l'eau ; la galléine qui se dépose est purifiée par redissolution dans l'alcool et précipitation dans l'eau ; puis on la transforme en dérivé acetylé qu'on fait cristalliser et qu'on saponifie ; on la précipite par l'acide chlorhydrique.

D'après L. Durand (1), la masse brute fondu, traitée par l'eau, est passée au filtre-presse et lavée pour enlever l'acide phtalique ou pyrogallique inattaqués; le résidu est mis à digérer avec le quinzième de la quantité de carbonate de soude nécessaire, à froid, pendant 4 heures; les impuretés se dissolvent; on filtre et on ajoute le restant de carbonate pour dissoudre. On filtre et on précipite la galléine par l'acide sulfurique; on la lave et on la met en pâte pour le commerce.

Gürcke indique dans son brevet (2) l'emploi de l'acide gallique au lieu de pyrogallique; on chauffe au bain d'huile 37^{1/2},6 d'acide gallique séché à 100° et 17^{1/2} d'acide phtalique à 220-235°. Le résidu pulvérisé, lavé et séché, est traité par 5 p. d'alcool; la galléine se dissout et est récupérée par distillation. Dans son addition à ce brevet, n° 32830, du 5 mars 1885, Gürcke revendique l'emploi de l'acide chlorophtalique pour faire les galléines chlorées.

La galléine ne se dissout guère que dans l'alcool, en rouge foncé, et cristallise avec de l'alcool combiné; elle est insoluble dans l'eau, l'éther, l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme, la benzine.

L'acide sulfurique la dissout à froid en rouge foncé; l'eau la précipite en flocons bruns. A chaud, vers 190-200°, il la transforme en céruleine.

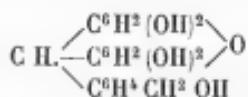
L'acide azotique décompose la galléine à froid.

L'anhydride acétique, surtout en présence d'acétate de soude fondu, donne un dérivé tétracétylé fondant à 247-248°; le dérivé benzoylé correspondant, obtenu par le chlorure de benzoyle, fond à 231°.

Le brome engendre une dibromogalléine très soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, peu soluble dans la benzine et le chloroforme.

La galléine en solution alcaline donne, avec la poudre de zinc, d'abord la phtaleine pyrogallique vraie ou *hydrogalléine*, puis la phtaline pyrogallique ou *galline*, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, et dont le dérivé tétracétylé fond à 220°.

En continuant l'action de la poudre de zinc, on obtient enfin le *gallo*



que l'anhydride acétique transforme en dérivé pentacétylé, fusible à 230°.

La galline se dissout dans les alcalis en rouge, ou en bleu s'il y a excès d'alcali; dans les carbonates alcalins en rouge; dans l'ammoniaque en violet; les combinaisons calcique et barytique sont des laques violettes. La laque d'alumine, obtenue par double décomposition avec une solution alcaline de galléine, est d'un beau rouge violacé.

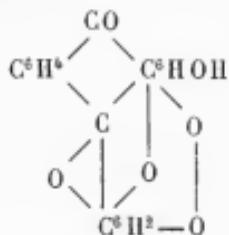
La galléine est surtout une couleur d'impression sur coton.

(1) *Mon. scient.*, 1878, p. 1122.

(2) Brevet allemand, n° 30648, du 27 août 1884.

CÉRULÉINE.

Cette couleur, aussi appelée vert d'alizarine ou vert d'anthracène, est la phthalidéine correspondant à la galléine.



Elle a été découverte par Baeyer, en 1871, et se produit en chauffant la galléine avec vingt fois son poids d'acide sulfurique concentré à 195-200°; on précipite par l'eau, on lave et on met en pâte.

La céruleine est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'aniline la dissout à chaud en bleu; les alcalis donnent une solution verte, et l'acide acétique la dissout également en vert.

Elle se combine au bisulfite de soude (Durand), et ce composé est soluble dans l'eau, surtout à chaud, en vert olive; cette solution donne avec la soude un précipité vert foncé; l'acide chlorhydrique à chaud en dégage l'acide sulfuré; elle est vendue en poudre ou en pâte sous le nom de céruleine S, pour l'impression du coton et pour la laine.

La céruleine donne, avec l'anhydride acétique, un dérivé triacétylé.

Chauffée avec la poudre de zinc, elle donne le phénylanthracène.

Le chlorure de chaux décolore rapidement les solutions de la couleur.

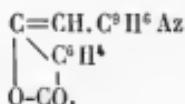
L'acide sulfurique la dissout en vert foncé; par l'addition d'eau, la couleur est précipitée.

La céruleine chauffée avec le chlorhydrate d'aniline donne lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique, et après lavage à l'eau bouillante il reste une couleur soluble dans l'alcool en jaune d'or à fluorescence verte, qui donne, avec les bisulfites et l'ammoniaque, un bleu, et teint les mordants d'alumine en bleu et ceux de fer en vert bleu.

APPENDICE

JAUNE DE QUINOLÉINE

Ce jaune, aussi appelé quinophtalone ou phtaléine de la quinoléine, se prépare en chauffant la quinoléine avec le chlorure de zinc et l'anhydride phtalique; il a pour formule



Les brevets qui protègent sa fabrication sont aujourd'hui la propriété de la Société par actions pour la fabrication de l'aniline, à Berlin.

Brevet allemand 23188, du 4 novembre 1882, de EMIL JACOBSEN. — Procédé de préparation de couleurs jaunes par les bases pyridiques et quinoléiques.

En chauffant l'anhydride phthalique avec des bases pyridiques ou quinoléiques, il se forme des produits de condensation qui sont généralement des couleurs jaunes ; parmi les bases qui sont dans ce cas, nous noterons la pyridine, la picoline, les bases pyridiques supérieures du goudron de houille, bouillant de 130 à 230°, et les quinoléines du goudron, bouillant de 230 à 310° ; la quinaldine de Doeblner et von Millers, ainsi que ses homologues obtenues en traitant la toluidine ou la xylidine par la paraldéhyde et les agents déshydratants, et les bases quinoléiques obtenues par le même procédé avec la naphtylamine (naphtoquinalidine).

On obtient les meilleurs résultats avec une molécule d'anhydride phthalique, deux molécules de base et une molécule de chlorure de zinc. Avec les bases du goudron il suffit de 200°, tandis que la quinaldine et ses homologues doivent être chauffées jusqu'à 250°. La réaction est complète en cinq ou six heures. On isole la couleur, soit par épuisement à l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique, soit par dissolution dans l'acide sulfurique concentré de la masse fondue, en versant ensuite cette solution dans l'eau ; la couleur insoluble est purifiée par cristallisation dans l'acide acétique bouillant.

On peut amener ces composés à l'état soluble par sulfoconjugaison, par exemple, avec l'acide chlorosulfurique à 100°, neutralisation par la chaux ou le carbonate de soude et précipitation par le sel : ces sels alcalins sont bien solubles et teignent la soie et la laine sans mordant, en nuances généralement solides ; la plus belle s'obtient avec la leucoline, fraction des bases du goudron bouillant vers 230°.

On peut aussi opérer avec les chlorozincates ou autres sels de ces bases chauffés directement avec l'anhydride phthalique, ou faire fondre les dérivés sulfoconjugués de ces bases avec l'anhydride phthalique et le chlorure de zinc : on a ainsi directement les couleurs solubles à l'eau, mais le rendement est moins bon.

Dans tous ces procédés on peut remplacer l'anhydride phthalique par l'acide nitro-phthalique ou par la phthalimide : on a des couleurs assez analogues.

Revendications. — La préparation des couleurs jaunes par l'action de l'anhydride phthalique, de la phthalimide ou de l'acide nitrophthalique, sur les bases pyridiques ou quinoléiques ci-dessus décrites.

La transformation des couleurs ainsi obtenues en sulfodérivés en vue de leur emploi en teinture.

Brevet allemand 25144, du 18 avril 1883 ; addition au brevet 23188, de EMIL JACOBSEN. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de couleurs jaunes par les bases pyridiques et quinoléiques.

Dans la préparation de couleurs jaunes, d'après le brevet principal, on peut substituer à l'anhydride phthalique les acides ou anhydrides chlorophthaliques.

La couleur jaune obtenue par l'acide phthalique et la portion de bases du goudron de houille bouillant à 235-240°, est identique avec celle obtenue avec la quinoléine et l'acide phthalique, ou avec la méthylquinoléine préparée par réduction de l'ortho-nitrobenzylidèneacétone du brevet 22138, de la fabrique de couleurs de Höchst.

Les bases bouillant de 240 à 310°, qui, d'après le brevet principal, donnent des jaunes, paraissent être des homologues de la quinaldine.

On obtient aussi des jaunes quand on chauffe avec l'anhydride phthalique, l'acide phthalique nitré ou chloré, ou la phthalimide, la cumoquinoléine ou triméthylquinalidine, obtenue par la cumidine, l'aldehyde et l'acide chlorhydrique (brevet 24317).

La quinoléine pure ne donne pas de jaune, mais en donne après avoir été méthylée, éthylée, amylique, etc., et les homologues de la quinoléine substituée dans le noyau benzénique, obtenus en partant de la toluidine ou de la xylidine avec la glycérine, se comportent comme la quinoléine.

Revendications. — 1^e Le remplacement de la quinoléine, dans le procédé décrit au brevet principal, par la triméthylquinoléine obtenue avec la cumidine.

2^e Le remplacement de l'anhydride phthalique pour la préparation de couleurs jaunes, avec les bases pyridiques et quinoléiques, par les acides phthaliques chlorés.

La société par actions de Berlin et la fabrique badoise fabriquent aujourd'hui le jaune de quinoléine soluble à l'alcool ou à l'eau par les procédés suivants (G. Schultze) :

Jaune soluble à l'alcool. — 10 p. de quinaldine (par l'aniline), 12 p. d'anhydride phthalique et 2 p. de chlorure de zinc solide sont fondus à 200-210° en remuant la masse; on verse le produit dans l'eau et on fait bouillir en présence d'acide chlorhydrique faible; la quinophtalone reste insoluble; on la lave et on la séche.

On a ainsi une poudre jaune insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, qui la laisse cristalliser en aiguilles jaunes fusibles à 237°. Elle est très soluble dans le chloroforme; dans ce dissolvant, elle se combine au brome en un produit d'addition qui se sépare de nouveau en présence d'alcool, surtout ammoniacal.

En solution alcoolique, la quinophtalone se combine à la potasse en donnant un sel orange, décomposé par l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout sans altération la quinophtalone en jaune; l'acide fumant donne un acide monosulfoconjugué peu soluble, un disulfoconjugué très soluble.

Chauffée avec l'ammoniaque, elle se transforme en quinophtaline.

Son emploi, en dehors de la coloration des vernis et de la cire, est uniquement la fabrication du jaune soluble.

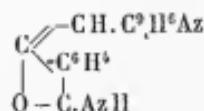
Jaune soluble à l'eau. — On introduit peu à peu en remuant 1 p. de quinophtalone dans 3 à 3 p. 1/2 d'acide sulfurique fumant; on transforme ensuite en sel de chaux, puis de soude.

La couleur est un mélange de produits mono et disulfoconjugués; c'est une poudre jaune très soluble dans l'eau; la solution devient plus claire par l'acide chlorhydrique, plus foncée par la soude; l'acide sulfurique concentré dissout la couleur en orange, devenant jaune par dilution; le chlorure de baryum donne un précipité jaune de sel de baryte.

Ce produit teint la laine en jaune; on l'emploie un peu pour le coton mordé en acétate d'alumine.

Nous ajouterons que c'est surtout la quinaldine qui fournit ce jaune; la quinoléine synthétique n'en donne pas.

Quinophtaline. Ce produit a sans doute pour formule :



Il se prépare, d'après le brevet allemand 27785, du 20 novembre 1883, de la fabrique de couleur de Höchst, intitulé : *Procédé de préparation de couleurs*

jaunes à propriétés basiques, par l'action de l'ammoniaque ou des amines sur la quinophthalone, ses homologues et produits substitués.

On chauffe la quinophthalone avec un excès d'ammoniaque alcoolique pendant 40 heures à 200°. On distille ensuite l'alcool et l'ammoniaque et on traite le résidu à chaud par un acide minéral faible. La quinophthalone inattaquée reste insoluble; les sels de quinophthaline se dissolvent et sont purifiés par cristallisation.

Ces sels sont solubles dans l'eau en jaune intense avec fluorescence verte.

Revendications. — Procédé de préparation de couleurs jaunes à propriétés basiques, consistant en ce que la quinophthalone, ses homologues (comme la méthylquinophthalone par la méthylquinoléine), ou ses produits de substitution (comme la chloroquinophthalone par l'acide chlorophtalique) sont traitées à haute température par l'ammoniaque, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine ou la triéthylamine.

DIPHÉNYLE ET CARBURES ANALOGUES

Le diphényle n'a pas encore reçu d'application industrielle, et le seul de ses dérivés qui se fabrique, la benzidine ou diamidodiphényle, se prépare en partant de la benzine. Il a pour formule $C_6H_5-C_6H_5$.

Le diphényle s'obtient par décomposition pyrogénée de la benzine; on fait tomber celle-ci avec la vitesse d'environ 3 gouttes par seconde dans un tube de fer chauffé au rouge; le diphényle se condense dans une allonge disposée au bout du tube, et que traversent les vapeurs de benzine non attaquées pour se condenser dans un réfrigérant placé à la suite.

Le diphényle cristallise en grandes lames incolores fondant à 70°,5; il bout à 254°; il se dissout facilement à l'ébullition dans l'éther et l'alcool. Le chlore et le brome donnent des dérivés substitués généralement en para.

L'acide azotique fumant le transforme en dérivé paranitré; si on dissout au préalable le diphényle dans l'acide acétique et qu'on ajoute ensuite l'acide nitrique fumant, on a surtout un dérivé paradinitré fusible à 233° et peu soluble dans l'alcool bouillant, accompagné d'une petite quantité de dérivé orthoparadinitré fondant à 93° et très soluble dans l'alcool chaud.

Le paranitrodiphényle $C_6H_5-C_6H_5.AzO_2$ donne par réduction le paramidodiphényle ou xénylamine de Hofmann, qui fond à 49° et se dissout assez bien dans l'eau bouillante et l'alcool; son sulfate est peu soluble; son chlorhydrate est très soluble, mais donne facilement un sel basique peu soluble; le dérivé acétylé fond à 167°.

Son isomère, l'orthoamidodiphényle, est volatil avec la vapeur d'eau et forme des cristaux pyramidés fusibles à 43°. Ses sels sont très solubles et bien cristallisés; son dérivé acétylé fond à 119°.

Le brome le transforme facilement en orthobromodiphényle qui par l'acide chromique s'oxyde en donnant l'acide orthobromobenzoïque.

Par réduction des dérivés dinitrés au moyen de sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient des dérivés nitroamidés; celui du diparanitrodiphényle fond à 190°, et ses propriétés basiques sont faibles, car il se dissout dans l'acide chlorhydrique.

bouillant, mais s'en sépare par refroidissement sans s'y combiner; cependant il forme un chloroplatinate. Son isomère de l'orthoparanitrodiphényle, fond à 97°.

La benzidine est le paradiamidodiphényle.

On l'obtient par réduction du paradinitrodiphényle fusible à 233°, ou du para-nitroparamidodiphényle fusible à 190°, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, mais le procédé, le seul employé, consiste à réduire l'azobenzide en liqueur acide; il se forme dans cette opération un peu de diphényline, qui est l'isomère orthopara.

On dissout 10 p. d'azobenzide dans l'alcool, on traite par une dissolution de 3 p. 1/2 d'étain dans l'acide chlorhydrique concentré et on chauffe quelque temps; l'azobenzide se réduit en hydrazobenzol, qui se transforme aussitôt, en présence des acides, en benzidine avec un peu de diphényline et d'aniline résultant d'une réduction plus avancée.

On distille l'alcool, on reprend par l'eau et on précipite par l'acide sulfurique la benzidine à l'état de sulfate peu soluble. On le recueille par filtration, on le lave avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, pour enlever les dernières traces d'étain, et on le traite par l'ammoniaque; la base isolée est purifiée par des cristallisations dans l'alcool dilué. L'eau mère du sulfate, évaporée, laisse encore cristalliser un peu de sulfate de benzidine; le liquide filtré est ensuite rendu alcalin et épuisé par l'éther; on distille celui-ci et on fractionne le mélange d'aniline et de diphényline; celle-ci fond à 43° et bout vers 363°.

L'hydrazobenzol, chauffé avec l'acide chlorhydrique, se transforme aussi en benzidine, que l'on précipite à l'état de sulfate, et qui est accompagnée d'une petite portion de diphényline, dont le sulfate reste dans les eaux mères.

En grand on délaie dans 1000 litres d'eau bouillante, 200^{kg} de soude, 200^{kg} de nitrobenzinc, puis 200^{kg} de poudre de zinc : ou bien on fait réagir 100^{kg} de nitrobenzine, 100^{kg} de solution de chlorure de calcium bouillant à 130° et 100^{kg} de poudre de zinc. Après la réaction, on décante l'eau, on dissout la pâte dans l'acide chlorhydrique et on précipite par le sulfate de soude.

La benzidine cristallise en grandes lames brillantes, fusibles à 122°; à l'état de pureté, elle est blanche, mais on l'obtient généralement grise ou rougeâtre. Elle se dissout dans 45 p. d'éther : 1 litre d'eau en dissout 11 grammes à l'ébullition et 0°,50 à 25°. Elle distille au-dessus de 360°, à la pression ordinaire, en se décomposant partiellement.

L'acide nitreux la transforme en un dérivé deux fois diazoïque, qui par l'ébullition avec l'eau se change en γ -diphénol.

Les solutions aqueuses donnent avec le ferricyanure de potassium une coloration bleue; avec les hypochlorites un produit rouge.

L'eau de chlore ajoutée à la solution sulfurique faible donne une coloration bleue passant rapidement au vert, et, ajoutée en excès, un précipité rouge; l'eau de brome, une coloration indigo puis violette.

Le bichromate de potasse ajouté, à l'état concentré, à une solution chaude de benzidine, donne lieu, après refroidissement, à un précipité de chromate de benzidine en fines aiguilles bleues. Le diphényline se comporte de même.

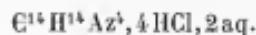
La benzidine offre la curieuse propriété de se fixer à l'état libre sur le coton.

L'acide acétique cristallisant fournit successivement un dérivé monoacétyle (point de fusion 199°) et un dérivé diacétyle fondant à 317°.

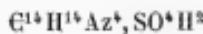
En nitrant la diacetylbenzidine, on obtient une orthodinitrobenzidine renfermant les groupes AzO_2° à côté des groupes AzH° , fusible à 218-221°, très peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans le phénol, et dont les sels sont décomposés par l'eau. Le chlorhydrate



cristallise en lamelles jaune foncé, qui perdent leur acide chlorhydrique par la chaleur ou par l'eau. Par réduction au chlorure stanneux, on obtient l'orthodiamidobenzidine dont le chlorhydrate et la base se colorent rapidement à l'air et se comportent comme des orthodiamines : la phénanthraquinone donne une azine sublimable en belles aiguilles jaunes et solubles en violet dans l'acide sulfurique; le benzile fournit une azine jaunâtre, que l'acide sulfurique dissout en rouge fuchsine. Le chlorhydrate de l'orthodiamidobenzidine



est très soluble dans l'eau ; par le chlorure de platine, il donne de fines aiguilles rapidement décomposées; par le nitrite de soude, on observe une coloration brune et il se précipite un corps azoimide soluble dans l'acide chlorhydrique; le sulfate basique



est très peu soluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, soluble dans l'eau bouillante, et sa solution se colore rapidement à l'air en rouge brun.

Le sulfate de benzidine nitré à froid en présence d'acide sulfurique fournit une métadinitrobenzidine, renfermant les groupes AzO_2° en ortho vis-à-vis la soudure, et cristallisée en lamelles jaunes fusibles à 214°; son sulfate est peu soluble dans l'eau froide. Le chlorure stanneux la transforme en métadiamido-benzidine dont le chlorhydrate est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; la base fond à 165°. Par l'acide azoteux, on obtient un brun analogue au brun de phénylénediamine. Les sels sont solubles dans l'eau; le chlorhydrate renferme 4HCl, et chauffé à 180-190° pendant 40 heures, en tube scellé, fournit le diamidocarbazol : il en est de même du sulfate (Voyez brevet T 2923, p. 527).

L'acide sulfurique concentré, suivant les conditions de son action, donne la benzidinesulfone, des dérivés sulfoconjugués, ou simplement des acides benzidinesulfureux.

Parmi les sels de benzidine, nous citerons le sulfate, remarquable par sa presque insolubilité dans l'eau (1/300°), le chloroplatinate, poudre jaune insoluble, le chlorhydrate très soluble dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther, le citrate, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'acide acétique, et l'oxalate assez soluble dans l'eau et l'alcool.

Brevet français 203468, du 31 janvier 1890, à la Société bâloise pour l'industrie chimique. — Procédé de fabrication de mononitrobenzidines et mononitrotoluidines, et de nouvelles matières colorantes.

La mononitrobenzidine se prépare en dissolvant 6% de sulfate de benzidine

dans 60% d'acide sulfurique à 66°, refroidissant à 5°, ajoutant 1%, 600 d'acide nitrique dilué dans 5% d'acide sulfurique concentré ; au bout de cinq heures on verse dans l'eau glacée et on précipite la base par le carbonate de soude : on la purifie par dissolution à chaud dans l'acide sulfurique faible et précipitation par le sel de soude.

La nitrobenzidine cristallise de l'eau bouillante en paillettes oranges fusibles à 141° et solubles dans l'alcool et la benzine chaude ; son sulfate est soluble dans l'eau chaude. L'acide sulfurique donne deux dérivés sulfoconjugués (1).

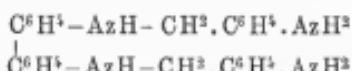
On obtient un isomère à sulfate insoluble en nitrant la diacétobenzidine.

La nitrotolidine obtenue dans les mêmes conditions fond à 151-152°, mais paraît être un mélange de deux isomères ; on obtient un isomère différent par la diacétotolidine.

Les nitrotolidines diazoïées donnent avec l'acide salicylique des orangés bruns teignant le coton non mordancé en bains alcalins ; on a du rouge avec les sulfo-dérivés des naphtylamines ou des naphtols ou en combinant successivement deux composés différents.

Brevet allemand 53282, du 13 avril 1889, de DAHL ET C^{ie}, à Barmen. — Procédé de préparation de dinitrodibenzylbenzidine ou tolidine et leur transformation en diamidodibenzylbenzidine ou tolidine.

Le chlorure de paranitrobenzyle réagit facilement sur les amines en général et fournit avec le benzidine et la toluidine la dinitrodibenzylbenzidine ou tolidine sous forme de poudres brunes insolubles dans la plupart des dissolvants. Le premier de ces corps est réduit facilement par l'étain et l'acide chlorhydrique à 90-100° en diamidodibenzylbenzidine



poudre amorphe peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool ; son chlorhydrate est très soluble dans l'eau et ne précipite pas par les sulfates. Le dérivé de la tolidine ressemble au précédent. L'acide nitreux engendre des dérivés bidiazoïques qui fournissent des couleurs tirant sur coton comme celles de la benzidine et analogues à celles-ci mais plus jaunes.

Brevet 42006 du 21 mai 1887, à J. R. GEIGY, à Bâle. — Procédé de fabrication des bases diamidodiphénylées substituées non symétriques.

Ce procédé repose sur la transformation des dérivés azoïques en composés de la benzidine par voie de réduction.

Par exemple on dissout 21%, 2 de benzolazoparacrésyloïd dans 5 p. d'alcool, et on chauffe avec 4% de soude et 5% de chlorure de méthyle pendant quelques heures. L'alcool est distillé, le résidu dissous dans l'acide chlorhydrique et décomposé par 20% de sel d'étain : il se sépare aussitôt le sel double d'étain d'une base diphénylique dont le chlorhydrate peut s'obtenir par des méthodes connues et qui a pour formule



il est très soluble, tandis que le sulfate l'est peu ; la base cristallise en aiguilles fusibles à 82°.

De même l'orthotoluèneazoparacrésyloïd



donne une base huileuse.

(1) AzO^2 est en ortho par rapport à la soudure : le dérivé amidé correspondant fond à 134° et donne un brun par l'acide azoteux, car les deux groupes AzH^2 du même phényle sont en méta.

En remplaçant le chlorure de méthyle par le chlorure ou bromure d'éthyle, on obtient deux nouvelles bases éthylées, fusibles, celle dérivée de l'azobenzolparacré-sylo, à 103-104°, celle homologue à 75°.

Voyez en outre p. 446, trois brevets insérés par erreur parmi les dérivés de la diphenylamine et qui sont relatifs aux dérivés oxygénés de la benzidine.

Brevet allemand 48709, du 24 mars 1889, à la fabrique de couleurs F. BAYER et C°. — Procédé de préparation de l'oxyde de diamidodiphénylène.

L'acide benzidineorthodisulfureux préparé par réduction de l'acide métanitrophénylesulfureux, donne des combinaisons tétrazoïques qui ne teignent pas le coton en bains alcalin, tandis que l'acide métabenzidinesulfureux obtenu en sulfoconjuguant la benzidine d'après Griess, engendre des couleurs azoïques qui présentent ce caractère. Mais si l'on fond avec la potasse, de préférence sous forte pression, cet acide orthobenzidinesulfureux, on obtient un oxyde de diamidodiphénylène dont les dérivés tétrazoïques teignent le coton.

5% d'orthobenzidinedisulfite de soude sont incorporés à 46% de lessive de soude à 40° et chauffés 6 à 8 heures en autoclave à 36 atmosphères. L'oxyde de diamidodiphénylène se rassemble en majeure partie à la surface et peut être séparé mécaniquement après refroidissement. Le restant est dissous dans l'eau et la solution presque saturée par l'acide chlorhydrique ; on recueille l'oxyde de diamidodiphénylène qui se sépare. On le purifie en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et précipitant par le sel ; le chlorhydrate, très soluble dans l'eau, décomposé par un alcali, donne la base qui cristallise de l'eau bouillante en aiguilles blanches fondant à 150-152°, très solubles dans les dissolvants étherés. Son sulfate est peu soluble. Avec l'acide azoteux elle fournit un dérivé tétrazoïque qui engendre une série de couleurs disazoïques très solubles, et tirant directement sur coton.

Si dans la fusion on chauffe seulement 2 ou 3 heures à 20 atmosphères ou en vase ouvert, il se forme aussi un composé intermédiaire, qui reste dissous après la presque neutralisation par l'acide chlorhydrique et la séparation de l'oxyde de diamidodiphénylène ; on filtre, on acidule par l'acide chlorhydrique, et le précipité formé est repris de suite par le carbonate de soude qui redissout l'excès d'acide benzidine-disulfureux et laisse le nouveau composé. Celui-ci donne avec les acides des sels solubles ; il se dissout dans la soude libre, mais non carbonatée, et peut engendrer des dérivés disazoïques ; chauffé seul ou avec des agents déshydratants, il perd de l'eau et fournit l'oxyde de diamidodiphénylène.

Diphényline. — Nous avons indiqué plus haut sa préparation et une partie de ses caractères ; son dérivé diacétyle fond à 202° ; l'acide nitreux la transforme en α -diphénol ; son sulfate neutre est très soluble dans l'eau ; son sulfate basique ($C_12H_{12}Az^2$) $^2\cdot H_2SO_4$ l'est moins ; son chlorhydrate ne paraît pas se combiner au chlorure de platine. Par l'acide chromique elle donne une coloration jaune, puis un précipité noir.

On mentionne encore un troisième isomère, de constitution inconnue, obtenu par la décomposition pyrogénée de l'aniline ; il fond à 125° et donne un sulfate peu soluble ; les réactifs oxydants le distinguent nettement de la benzidine.

Enfin Brunner et Witt ont préparé le dimétamidodiphényle en nitrant à froid la diacetylbenzidine par l'acide de densité 1,48, enlevant l'acide acétique, diazotant et réduisant (*Berichte*, xx, 1028). C'est une huile qui se solidifie à la longue ; son sulfate est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et l'alcool ; le dérivé diacétyle fond à 257°.

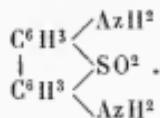
Le diorthoamidodiphényle symétrique fond à 81° ; son sulfate est soluble dans

l'eau et l'alcool faible; son dérivé diacétylé fond à 161°. Chauffé avec les acides minéraux, vers 200°, il se transforme en carbazol.

DÉRIVÉS SULFOCONJUGUÉS DE LA BENZIDINE

Benzidinesulfone. — On l'obtient en chauffant la benzidine avec 3 à 4 p. d'acide sulfurique à 40 p. 100 d'anhydride, vers 100°, jusqu'à ce qu'une tâte ne donne plus de précipité avec les alcalis. On verse dans l'eau et, au bout de 24 heures, on recueille sur un filtre le sulfate de benzidinesulfone qui se dépose; ce dernier est purifié par ébullition avec la lessive de soude, filtration et redissolution dans l'acide chlorhydrique dilué et précipitation par la soude (brevet 33088 du 20 janvier 1885 à F. Bayer et C°, d'Elberfeld).

La benzidinesulfone est insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther et la benzine, peu soluble dans l'eau chaude; elle fond vers 350° en se décomposant; son sulfate est peu soluble dans l'eau. Elle a pour formule, SO² étant en ortho :



L'acide nitreux la transforme en un dérivé bidiazolique susceptible d'engendrer des matières colorantes azoïques avec les phénols.

Brevet allemand 27954, du 5 décembre 1883, à la Société F. BAYER, d'Elberfeld. — Procédé de préparation de la benzidinesulfone et d'acide benzidinedisulfureux, et matières colorantes obtenues par combinaison des dérivés tétrazoïques de ces composés avec des amines, des phénols ou leurs dérivés sulfoconjugués.

En chauffant la benzidine ou ses sels avec le double de son poids d'acide sulfurique fumant à 170°, on obtient des acides benzidine-di-tri et tétrasulfureux, et les dérivés mono et disulfureux de la benzidinesulfone : ceux-ci se forment en plus forte quantité quand on chauffe 1 heure entre 170 et 200° avec un grand excès d'acide fumant. On met le produit dans l'eau (vingt fois le poids de benzidine) et on filtre après refroidissement pour séparer les acides benzidinedisulfureux et benzidinesulfone-mono et disulfureux, insolubles; en reprenant par l'eau bouillante, ceux-ci restent insolubles et peuvent être séparés par les sels de baryte.

Dans la liqueur filtrée, renfermant les acides tri et térasulfureux, ceux-ci sont transformés en sels de baryte : le premier est plus soluble que le second.

Acide benzidinesulfonedisulfureux. — On chauffe lentement la benzidine ou son sulfate avec 4 p. d'acide sulfurique à 40 p. 100 d'anhydride, vers 100°, pour la transformer en sulfone; on élève ensuite la température à 150° et on la maintient jusqu'à ce qu'une tâte soit entièrement soluble dans l'eau et ne donne plus de précipité par les acides. On verse la masse dans 20 fois environ son poids d'eau. Les dérivés trisulfureux et térasulfureux de la benzidine se dissolvent; on les sépare par filtration de l'acide benzidinedisulfureux et des dérivés mono- et disulfureux de la benzidinesulfone.

Ce précipité est épousseté par l'eau bouillante, qui dissout l'acide benzidinesulfonedisulfureux, dont le rendement atteint jusqu'à 80 p. 100 du poids du sulfate de benzidine engagé.

La partie insoluble est saturée à chaud par le carbonate de chaux; par concentration de la liqueur, on fait cristalliser le benzidinesulfonemonosulfite de chaux en cristaux jaunes (+ 8,5 aq.), tandis que le benzidinesulfonedisulfite de chaux (+ 7 aq.) reste dans les eaux mères.

Quant à la solution aqueuse et acide qui renferme les acides benzidine tri- et tétrasulfureux, on la sature par la craie et on transforme les sels de chaux solubles en sels de soude, puis de baryte; le sel de l'acide tétrasulfureux est peu soluble dans l'eau même chaude, le trisulfite est très soluble à chaud, moins à froid.

Acide benzidinetrisulfureux. — On l'obtient en chauffant à 170° la benzidine avec 2 p. d'acide sulfurique fumant, et purifiant par épuisement à l'eau bouillante, dissolution dans l'ammoniaque et précipitation par l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi des lamelles blanches, à peine solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther. L'acide nitreux le transforme en dérivé bidiazotique donnant avec les sulfonaphthols des couleurs violettes ou rouge-brun. Sa solution donne avec le brome une coloration verte, son sel de baryte a pour formule :



L'acide benzidinemétadisulfureux se fabrique en chauffant à 210°, 36 à 48 heures, 2 p. de sulfate de benzidine avec 2 p. d'acide sulfurique; on en obtient 90 p. 100; l'acide monosulfureux est séparé par l'acide acétique, puis l'acide disulfureux par un acide minéral.

On obtient un acide benzidineorthodisulfureux en réduisant par le zinc, en poudre la solution alcaline de l'acide métanitrobenzinesulfureux, puis décomposant par l'acide chlorhydrique l'acide hydrazobenzolsulfureux obtenu (brevet 43100 du 19 octobre 1886 à la société par actions de Berlin).

Brevet 38664, du 17 février 1886, à la FABRIQUE F. BAYER ET C°, d'Elberfeld. — Préparation d'acide benzidinemonomosulfureux et matières colorantes dérivées de la combinaison térazoïque de cet acide.

A côté des acides précédents il se forme un acide benzidinemonomosulfureux, qui se fait presque exclusivement quand on traite la benzidine ou mieux son sulfate par 2 p. d'acide sulfurique blanc à 66°, pendant 1 heure 1/2 à 170°. La masse est coulée dans l'eau; le précipité est dissous dans la soude pour séparer la benzidine inattaquée, puis reprécipité par un acide; et si l'on estime qu'on ait chauffé trop haut et qu'il se soit fait des acides plus sulfoconjugués, on emploie l'acide acétique, qui ne sépare que l'acide monosulfureux.

Celui-ci forme de petits cristaux très peu solubles dans l'eau, même bouillante, l'alcool et l'éther; ses sels sont très solubles.

Dans ces acides les groupes SO^3H sont en méta par rapport à la soudure.

Le reste du brevet concerne ses dérivés azoïques que nous étudierons dans le deuxième volume.

Brevet allemand, n° 44779, du 10 janvier 1889, à la fabrique de couleurs Fr. BAYER et C°. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'acide mono ou disulfureux de la benzidine et de la tolidine.

Les brevets 27954, 33088 et 38864 ont donné différents modes de préparation des acides benzidinesulfureux, mais il se forme en même temps des sulfones. On les obtient sans sulfones en chauffant plus ou moins longtemps le sulfate de benzidine acide à 220° dans un four de boulanger; il ne reste plus qu'à séparer les deux acides

mono et disulfureux formés d'après le procédé du brevet 38864 ; par exemple, on fait une bouillie claire avec de l'eau et 50^{kg} de sulfate de benzidine, puis 17^{kg}, 500 d'acide sulfurique, on évapore à sec dans une chaudière émaillée, on pulvérise le bisulfate de benzidine et on l'expose en couches minces, sur des plaques de tôle (émaillée), à une température de 200° dans un four ; au bout de 24 heures environ, quand sur une tête on a vérifié que tout est transformé en sulfodérivé, on broie le tout et on traite d'après le brevet 38864. La tolidine se comporte de même ; l'acide monosulfureux est insoluble dans l'eau froide ou chaude et est précipité par l'acide acétique ; l'acide disulfureux n'est précipité que par un excès d'acide minéral.

Nota. — Le groupe SO³H est par rapport au groupe AzH² en ortho : son sel de baryte renferme 5 aq. et est assez soluble dans l'eau bouillante : l'acide se combine à l'acide chlorhydrique en cristaux dissociés par l'eau chaude ; le sel de soude traité par l'anhydride acétique donne un sel diacétyle peu soluble dans l'eau froide, qui se laisse dinitrer dans les positions ortho vis-à-vis AzH², en saponifiant, on a l'acide métadinitrobenzidinemétaulfureux, peu soluble dans l'eau bouillante, dont le dérivé amidé fournit un chlorhydrate et un sulfate très stables, et un sel de potasse soluble et précipité par un excès de potasse.

DÉRIVÉS MÉTHYLÉS DE LA BENZIDINE

L'iodure de méthyle en présence d'alcool méthylique se combine à la benzidine et donne un iodométhylate C¹²H⁹(CH³)⁴Az².CH³I fusible à 225° ; chauffé avec de la chaux sodée, ce composé donne la tétraméthylbenzidine.

On obtient le même composé en oxydant par 3 p. de bioxyde de plomb la solution, chauffée au bain-marie, de diméthylaniline dans l'acide sulfurique ; le liquide dilué d'eau est filtré, sursaturé par l'ammoniaque et l'on distille avec la vapeur l'excès de diméthylaniline ; on fait cristalliser dans l'alcool le résidu insoluble.

La tétraméthylbenzidine fond à 195° et cristallise en aiguilles. Elle se colore en vert par les oxydants. L'acide nitrique la dissout et fournit un dérivé dinitré fusible à 188°, qui se laisse réduire en diamidé fondant à 168°, se colorant en violet par le perchlorure de fer et en rouge brun par l'acide chromique.

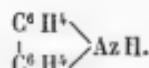
La tétréthylbenzidine fond à 88°.

Les sels sont bien cristallisés.

CARBAZOL

Le carbazol ou diphenylène-imide a été isolé, par cristallisation des combinaisons picriques, des huiles à anthracène ; on peut encore le préparer en chauffant ces huiles avec la potasse jusqu'à ce que l'anthracène ait disparu, puis en épuisant par l'eau. Le carbazol se forme aussi par distillation de l'aniline, de la diphenylamine, de leurs dérivés substitués, avec de la chaux ou à travers un tube chauffé au rouge.

Il a pour formule :



Il est insoluble dans l'eau ; l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone, la benzine et ses homologues le dissolvent un peu à froid, assez bien à

chaud. Il cristallise en lamelles blanches fusibles à 238° et distillant à 354-355°. Il se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré et se précipite inaltéré par dilution ; en solution sulfurique les oxydants, chlore, brome, acide nitreux ou nitrique, donnent une coloration verte ; cette réaction, très sensible, a été proposée pour la recherche de l'acide nitrique dans les résidus d'évaporation des eaux. L'acide nitrique fumant le transforme en dérivé tétranitré.

Chaudé avec les agents oxydants (par exemple du bichlorure de mercure), il donne une couleur bleue.

On peut le distiller sans altération avec de la poudre de zinc ; mais, chauffé à 220-240° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il se transforme en carbazoline $C^{12}H^{15}Az$, base très soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, fondant à 99° et distillant à 296-297°.

La potasse à 220-240° le transforme en une combinaison potassique $C^{12}H^8KAz$, décomposée à plus haute température, et que l'acide carbonique transforme en carbazolate $C^{12}H^8Az.CO^2K$.

L'anhydride acétique donne un dérivé acétylé très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, fondant à 69° et distillant vers 360° avec décomposition ; l'acide nitrique donne 4 dérivés tétranitrés.

La combinaison picrique du carbazol cristallise en aiguilles rouges fusibles à 182°.

Le diamidocarbazol se prépare d'après le brevet 46438, du 23 août 1888, de la fabrique badoise, ayant pour titre : couleurs tétrazoïques dérivées du carbazol. Pour nitrer le carbazol, on le dissout dans 5 p. d'acide acétique cristallisant, on chauffe à 80° et on y fait couler doucement 1,3 p. d'acide nitrique de densité 1,38 ; on chauffe ensuite une demi-heure à 100° ; par refroidissement le dinitrocarbazol se sépare en poudre jaune qu'on recueille et qu'on lave.

On peut le réduire par l'étain et l'acide chlorhydrique ou le chlorure stanneux ; le brevet indique comme préférable de mélanger intimement 6^{kg}, 500, par exemple, de dinitrocarbazol avec 10^{lit} d'eau et 10^{kg} de poudre de zinc, de chauffer à 50° environ en remuant, et d'ajouter peu à peu 25^{kg} de soude caustique à 40° B. ; on maintient huit heures à 90°, puis on dilue à 100^{lit} d'eau et on filtre. La base brute est reprise par 50^{lit} d'acide chlorhydrique à 20° B. ; on exprime la bouillie de cristaux, on la reprend par 150^{lit} d'eau, on décolore au besoin par le noir ; enfin on ajoute une solution de 10^{kg} de sulfate de soude ; le sulfate de diamidocarbazol se précipite, il est très peu soluble dans l'eau pure, mais très soluble dans l'eau acidulée ; le chlorhydrate, au contraire, est très peu soluble dans un excès d'acide chlorhydrique et forme de longues et fines aiguilles incolores ; enfin la base libre cristallise en feuillets nacrés peu solubles dans l'eau, et qui ne sont pas encore fondus à 260°.

Un isomère diparamidé se prépare d'après le brevet suivant :

Brevet allemand T. 2923, du 2 novembre 1890, de TAUBER, à BERLIN. — Procédé de préparation du diamidocarbazol et du diamidodiméthylcarbazol.

On chauffe 10 heures à 180°, en vase clos, 1 p. de sulfate de métadiamidobenzidine avec 5 p. d'acide sulfurique dilué à 30 p. 100 ; on obtient une masse grisâtre de

sulfate de diamidocarbazol qu'on peut employer directement à la préparation de couleurs tétrazoïques.

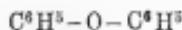
Avec la métadiamidotolidine on a de même la diamidodiméthylcarbazol.

DÉRIVÉS OXYGÉNÉS DU DYPHÉNYLE

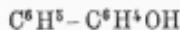
Le paroxydiphényle fond à 164° et distille vers 308°.

Brevet H. 10104, du 1^{er} juin 1890, au Dr R. HIRSCH, DE BERLIN. — Procédé de préparation de l'éther diphénylique, de l'oxydiphényle et de leurs homologues.

On agite une solution de chlorhydrate de diazobenzol avec du phénol, et on laisse à l'air ou bien on chauffe pour décomposer le corps probablement oxydiazolique formé; par exemple on réunit les huiles qui se séparent, on les décompose par petites portions dans un grand vase chauffé et relié à un réfrigérant ascendant, enfin on les rectifie. La portion 200-350° est formée d'oxyde de phényle



insoluble dans la potasse et d'oxydiphényle qui y est soluble, qui a pour formule



et qui fond à 67°.

Le paradioxydiphényle, ou γ -diphénol, dérivé de la benzidine, fond à 272°, et son dérivé acétylé à 160°.

Un β -diphénol dérivé de la diphénylene fond à 161° et son dérivé acétylé à 94°.

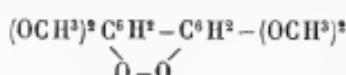
Les α et β -diphénols se forment dans la fusion du phénol avec la potasse.

La dianisidine se prépare par la réduction de l'orthonitroanisol (brevet 38802 du 19 novembre 1885, à F. Bayer), exactement comme la benzidine par la nitrobenzine. Il en est de même de la diphénitidine, qui fond à 187° et dont le rendement est moins bon. Tournaire a breveté en France les tétraméthoxy- et tétréthoxybenzidines, par réduction des nitrodiméthyl- et diéthylhydroquinones.

Parmi les hexaoxydiphényles, les dérivés β et γ se préparent en fondant l'acide ellagique avec les alcalis. Le dérivé α s'obtient en chauffant quelques heures l'hydrocérulignone avec de l'acide chlorhydrique à 180-200°; il cristallise en lamelles assez solubles dans l'eau et l'alcool.

L' α -hexaoxydiphényle tétraméthylé ou hydrocérulignone est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud et cristallise en prismes fusibles à 190°.

La cérulignone ou cédriréte est une tétraméthoxydiphénoquinone



et se forme par oxydation de l'éther diméthylpyrogallique du goudron de hêtre: elle cristallise en aiguilles bleu acier, insolubles dans presque tous les dissolvants sauf le phénol qui se colore en rouge; l'acide sulfurique concentré la dissout en bleu.

Le tétranitro- γ -diphénol a été découvert par Caro, en 1869, et vendu quelque temps par la fabrique badoise sous le nom d'*Orangé palatin*: on ne le trouve plus dans le commerce. On le préparait en faisant agir l'acide nitrique fumant sur la benzidine. L'acide libre cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 220°, son dérivé acétylé fond à 227°. L'acide nitrique concentré le transforme à la longue en acides picrique et oxalique.

Le produit commercial était formé par le sel ammoniacal, poudre brune soluble dans l'eau en jaune orange, et ne détonant pas par la chaleur; sa solution donne avec les acides un précipité de tétranitrodiphénol, et teint à l'ébullition, en bain acide, la soie et la laine en jaune analogue au curcuma ou au bois jaune.

PHÉNYLTOLUÈNE

Ce composé $C_6H_5 - C_6H_4 - CH_3$ est isomérique avec le diphenylméthane; il peut exister sous les formes ortho, méta et para.

On les a obtenues en traitant par le sodium un mélange de benzine bromée et du toluène bromé correspondant.

Par oxydation ces carbures donnent les acides phénylbenzoïques, dont l'isomère ortho fond à 226°, le para à 218°.

La méthylbenzidine (diamidophényltoluène) cristallise dans l'eau en lamelles brillantes, qui fondent avec l'eau à 90° et se solidifient à 82°; dans des tubes, elle fond à 115°, la benzidine à 123°, la tolidine à 126°, 5 (brevet 54112).

On l'obtient en traitant par la poudre de zinc une solution de 1 p. nitrobenzine et 4 p. orthonitrotoluène dans 25 p. d'alcool et 1/2 p. de potasse caustique; on distille l'alcool, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite par le sulfate de soude.

Elle renferme le méthyle en ortho par rapport à l'azote.

Son dérivé diacétylé fond à 310°.

Voici les caractères comparés des dérivés diacétylés de ces trois bases, obtenus par l'anhydride acétique, et des dérivés benzylidéniques, par mélange avec une solution alcoolique d'aldéhyde benzoïque.

	BENZIDINE	MÉTHYLBENZIDINE	TOLUIDINE
Dérivé diacétylé	317	310	306
{ Fond à Soluble dans acide acétique cristallisante	42	6	6
Dérivé benzylidénique	227	217	149
{ Fond à Forme cristalline	flocons	lamelles brillantes.	longues aiguilles.

Brevet allemand n°52839, du 23 septembre 1888, à la fabrique de couleurs F. BAYER et C°, et à la société par actions de Berlin. — Procédé de préparation du diamidophénylcrésyle.

On condense un mélange d'orloholuidine et de nitrobenzine par la soude ou la potasse pulvérisée à 180-200°, en un mélange de méthylazobenzol et de méthylazoxybenzol qu'on réduit en méthylhydrazobenzol par la soude et la poudre de zinc. Ce composé est peu soluble dans l'alcool froid et fond à 101-102°; les acides le transforment en diamidophénylcrésyle (méthylbenzidine).

Brevet allemand 53436, du 12 décembre 1888, 2^e addition au brevet 33088, de la FABRIQUE F. BAYER d'Elbfeld. — Procédé de préparation de la diamido-phénylcrésylsulfone et de ses dérivés mono et di-sulfoconjugués.

Les acides sulfonés de la benzidinesulfone et de la tolidinesulfone se préparent facilement d'après les brevets décrits à leur place respective, le diamidophényl-crésyle du brevet 52839 se laisse facilement transformer, d'après les méthodes du brevet 33088, en sulfone et en ses dérivés sulfoconjugués.

Pour préparer la diamidophénylcrésylsulfone, on incorpore 1 p. du sulfate de diamidophénylcrésyle à 4 p. d'acide sulfurique fumant à 40 p. 100 d'anhydride, et on chauffe 2 heures à 80°. Le produit de la réaction est coulé sur de la glace, la sulfone est filtrée, traitée par les alcalis pour lui enlever un peu de dérivé sulfoconjugué, filtrée et lavée. On la fait ensuite bouillir avec de l'alcool, on dissout la sulfone dans l'acide chlorhydrique et on la précipite par la soude.

La sulfone ainsi obtenue est un précipité amorphe jaune verdâtre, qui se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique : par le refroidissement le chlorhydrate se sépare en aiguilles brunes ; le sulfate est également peu soluble dans l'eau ; ces sels sont dissociés par ébullition avec l'eau. Le dérivé diazoïque de cette sulfone est brun rouge et peu soluble dans l'eau.

Cette sulfone, introduite dans l'acide sulfurique fumant et chauffée au delà de 120° se transforme en acides mono et disulfureux : on obtient directement ceux-ci en portant à 120-170° le produit brut de la préparation de la sulfone, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans l'eau alcaline. On coule dans la glace, on sature par un alcali, on précipite par l'acide acétique le dérivé monosulfureux, puis l'acide disulfureux par un acide minéral ; ces acides sont purifiés par redissolution dans un alcali et précipitation par l'acide, soit acétique, soit minéral. L'acide monosulfureux est peu soluble dans l'eau bouillante, qui dissout assez bien l'acide disulfureux : celui-ci est précipité par les acides minéraux de la solution refroidie ; les deux acides se dissolvent en jaune dans les alcalis et forment des dérivés diazoïques bruns peu solubles, qui donnent, comme la sulfone, des couleurs azoïques utilisables avec les amines, les phénols, leurs dérivés sulfoconjugués ou carboniques.

Brevet allemand 54112, du 23 juillet 1889, au Dr R. Hirsch, à Berlin. — Procédé de séparation de la benzidine, méthylbenzidine et tolidine.

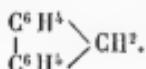
On prend par exemple 15^{kg} de bases et on les fait bouillir avec 1000^{litres} d'eau. On filtre chaud ; on reprend par 400^{litres} d'eau bouillante : il reste environ 2^{kg},400 de tolidine pure.

Les eaux mères refroidies laissent déposer un résidu, et additionnées de 1^{kg},500 d'acide sulfurique donnent un précipité de sulfate de méthylbenzidine avec 15 p. 100 de benzidine. Les eaux mères sont exactement neutralisées par la soude et employées dans une deuxième et troisième extraction de résidu, qui, finalement reste composée de benzidine pure.

Quant aux divers précipités de sulfates, on les traite par 3^{kg},500 de soude caustique et on les fait bouillir trois fois avec 400^{litres} d'eau ; par le refroidissement la méthylbenzidine cristallise à peu près pure ; le résidu est de la benzidine.

FLUORÉNE

C'est le diphenyléneméthane.



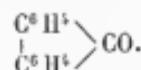
Ou l'a obtenu par synthèse au moyen du chlorure de méthylène, du diphenyle et du chlorure d'aluminium.

On le retire du goudron de houille, par fractionnement des huiles lourdes de 300 à 320°, puis en faisant cristalliser son picrate.

Le fluorène cristallise en lames incolores fusibles à 113° et bouillant à 295°. Il est très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, peu soluble dans l'alcool. Son picrate cristallise en aiguilles rouges fusibles à 80°, et décomposées par l'ammoniaque.

Mentionnons en passant le diamidofluorène, peu soluble dans l'eau froide, très altérable à l'air, donnant avec le ferricyanure un précipité bleu soluble dans l'eau chaude et les acides, et avec le perchlorure de fer un précipité jaune verdâtre.

Par oxydation le fluorène donne la diphenylène-acétone.



Ce corps se forme dans de nombreuses réactions; il cristallise en longues aiguilles orthorhombiques jaune clair insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, fondant à 84° en un liquide qui bout au-dessous de 300°.

Fondue avec la potasse, la diphenylène acétone fixe de l'eau et se transforme en acide orthophénylbenzoïque $C_6H_5-C_6H^3-CO^2H$.

Par hydrogénéation elle donne l'alcool fluorénique secondaire, fondant à 133°, et difficilement éthérifiable; son acétate fond à 75°.

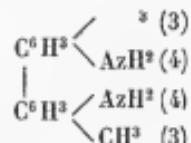
La diphenylène-acétone traitée par l'acide nitrique fumant et chaud se transforme en dérivé dinitré, que l'on obtient également par oxydation du dinitrofluorène : il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool même bouillant, soluble dans l'alcool amylique, le xylène, l'acide acétique cristallisables, et forme de fines aiguilles jaunes fusibles à 290°. Les groupes AzO_2 sont en para vis-à-vis la soudure des deux noyaux phényliques, et par conséquent en métapar rapport au CO de liaison. L'étain et l'acide chlorhydrique la transforment en une base peu soluble à froid dans les dissolvants et fusible à 286°.

DICKÉ SYLLES

Les dicrésyles ont été préparés par l'action du sodium sur les toluènes bromés correspondants. Le dérivé ortho est liquide et bout à 272°; le méta est un liquide bouillant à 280°; le para est solide et fond à 421°. Un seul de leurs dérivés a une importance, c'est la tolidine dérivée du métadicrésyle.

TOLIDINE

La tolidine



s'obtient par transposition moléculaire de l'hydrazotoluène ortho : le procédé

suivi est le même que pour la benzidine. Elle cristallise en lamelles brillantes fondant à 128°.

Brevet allemand n° 50140, du 9 mai 1889, addition au brevet 48709. — Procédé de préparation de l'oxyde de diamidotoluylène.

Ce procédé est le même que celui du brevet principal (page 429), appliqué à l'acide orthotolidinedisulfureux.

On purifie la base par transformation en sulfate peu soluble.

La base n'a pas encore été obtenue solide : c'est un liquide épais, qui peut être distillé sans décomposition.

Brevet allemand n° 44784, du 9 février 1888, addition au brevet 33088, à la fabrique de couleur de F. BAYER et C°. — Procédé de préparation de la tolidine-sulfone et de ses dérivés mono et disulfureux.

Le procédé du brevet 33088 (p. 524) pour la préparation de la benzidinesulfone peut également s'appliquer à celle de l'orthotolidinesulfone. Une partie du sulfate de tolidine est chauffée environ 4 heures à 80° avec 4 parties d'acide sulfurique fumant, à 40 p. 100 d'anhydride ; le produit versé sur la glace, le sulfate de tolidinesulfone est recueilli et pressé, transformé par un alcali en base libre, redissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par la soude ; c'est un précipité amorphe ; le chlorhydrate cristallise par le refroidissement de sa solution en aiguilles brunes ; le sulfate est peu soluble dans l'eau mais très soluble dans l'acide chlorhydrique. L'acide nitreux la transforme en dérivé tétrazoïque brun peu soluble.

Si dans cette préparation on porte la température à 120°, jusqu'à ce qu'une tâche se dissolve dans l'eau alcaline, on obtient un mélange d'acide mono et disulfureux que l'on peut séparer en s'appuyant sur ce que l'acide acétique précipite le mono de ses sels et non le di ; en outre le mono est insoluble dans l'eau, le disulfo se dissout dans l'eau bouillante et se reprécipite entièrement par le refroidissement et par addition d'un acide minéral.

NAPHTALINE

La naphtaline s'extract des produits bruts du goudron de houille bouillant de 180 à 230°, qui déposent par refroidissement la naphtaline impure à l'état solide. Par des traitements successifs à la soude et à l'acide sulfurique on enlève les phénols et les bases de la série pyridique ou quinoléique; on distille à nouveau le résidu de carbure et on le soumet à la presse hydraulique. La naphtaline reste sensiblement pure et est sublimée ou coulée en plaques.

La naphtaline s'obtient encore dans un grand nombre de réactions chimiques qui sont du domaine de la théorie et de la chimie pure. L'histoire scientifique de la naphtaline et de ses dérivés remplirait un volume comme le nôtre, aussi nous bornerons-nous à décrire les dérivés qui ont pris jusqu'ici une importance industrielle.

La naphtaline est à peu près insoluble dans l'eau, très légèrement soluble dans l'eau alcaline ou contenant des matières organiques. 400 p. d'alcool absolu à 15° dissolvent 5,3 p. de naphtaline. L'éther, la benzine, la dissolvent facilement; 100 p. de toluène en dissolvent 32 p. à 17° et s'y mélangent facilement à l'ébullition. Elle est peu soluble dans la ligroïne.

A l'état fondu elle constitue un excellent dissolvant, par exemple pour le soufre, le phosphore, l'indigo.

Elle se combine à un grand nombre de dérivés aromatiques nitrés; son picrate fond à 149°.

Elle cristallise en tables ou lamelles fusibles vers 79-80° en un liquide bouillant à 217°. Sa densité à 15° est de 1,1517; à l'état fondu, de 0,9774 à 79,2 et de 0,9628 à 99° (par rapport à l'eau à 0°).

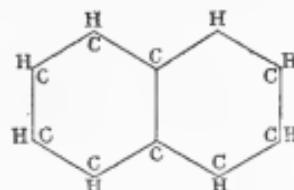
Elle est volatile déjà à la température ordinaire et surtout à chaud; elle distille facilement avec les vapeurs d'eau et d'alcool : il faut 5 1/2 p. d'eau pour en entraîner 1 partie.

Les agents réducteurs la transforment en hydrures.

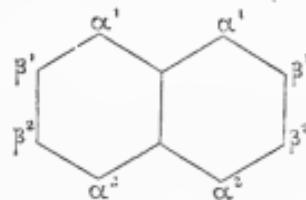
L'acide chromique la transforme en solution acétique, en un mélange de α -naphtoquinone et d'acide phthalique; l'acide chlorochromique, en dichloro-

naphtoquinone; l'acide nitrique, en acide phtalique; le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, en acide phtalique et dinaphthyle.

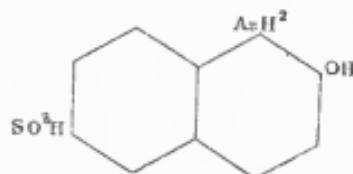
La naphtaline $C^{10}H^8$ est représentée par la formule symétrique



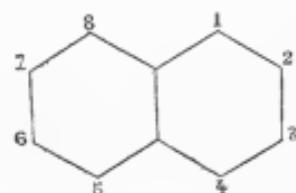
Un grand nombre de chimistes ont adopté la nomenclature par lettres grecques des positions de la naphtaline; c'est ainsi que les tableaux de Nölling et Reverdin sont construits sur le type suivant :



en séparant par un trait simple les substitutions du même noyau et par un trait double celles de deux noyaux différents; ainsi dans leur système, l'acide amidonaphtolsulfureux



qui renferme OH en 2, AzH² en 1, SO³H en 6, devient $\beta^1 - \alpha^1 = \beta^2$, mais l'usage a prévalu de noter les sommets de la naphtaline en chiffres et nous adopterons le schéma suivant :



Un autre système de nomenclature consiste à donner dans le 2^e noyau les positions 4', 2', 3', 4' aux positions symétriques des 1, 2, 3, 4, de sorte que 5 devienne 4' et 8, 1'.

Enfin quelques chimistes donnent à la place 5 le signe α^3 et au 8 α^4 : de même 6 et 7 deviennent β^3 et β^4 .

Vis-à-vis des carbones non hydrogénés qui constituent la liaison des deux

noyaux benzéniques, il existe seulement deux types de dérivés monosubstitués (ou heptasubstitués si les substitutions sont identiques) :

1, 4, 5, 8, identiques comme voisins des carbones de soudures, et qui sont couramment désignés comme dérivés α de la naphtaline;

2, 3, 6, 7, faisant partie de la série β .

Par contre, on prévoit 10 isomères bisubstitués (ou hexasubstitués) à substitution identiques : ce sont :

1-2	1-6	2-6
1-3	1-7	2-7
1-4	1-8	
1-5	2-3	

Si les substitutions sont différentes, on prévoit 14 isomères bisubstitués.

Pour les dérivés trisubstitués, on prévoit 14 isomères à substitutions identiques ou 42 isomères si deux substitutions seulement sont identiques, etc.

Nous ne voulons pas étendre ces réflexions, et renvoyons nos lecteurs à un travail consciencieusement établi de Nölling et Reverdin sur la constitution des dérivés de la naphtaline (1), qui renferme les déductions tirées des travaux les plus autorisés sur la matière, et auquel nous ferons de larges emprunts.

Comme emploi de la naphtaline, en dehors de la fabrication de la nitronaphtaline ou des acides naphtylsulfureux pour la préparation des naphtols, ou de la naphtylamine, on s'en sert surtout comme antiseptique ou insecticide, et en petite quantité (relativement), pour carburer le gaz dans les lampes à albo-carbone.

Essai. — La naphtaline pure nécessaire à l'industrie des couleurs doit fondre à 79° et se volatiliser sans résidu : avec l'acide sulfurique à 170-200° elle doit au plus se colorer en gris; l'acide décanté à froid, saturé par la potasse et distillé, ne doit pas abandonner de produits alcalins. La potasse chauffée avec la naphtaline et décantée ne doit pas précipiter par l'acide chlorhydrique et l'eau de brome.

CHLORONAPHTALINES

La naphtaline, comme carbure non saturé, peut fixer directement le chlore, en donnant un dichlorure ou un tétrachlorure de naphtaline; elle peut fournir des dérivés substitués, mono, di, tri, etc., chlorés; enfin ces derniers peuvent fixer du chlore et engendrer des chlorures de naphtaline mono, di, etc., chlorée.

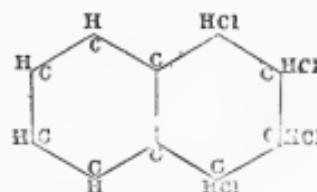
Les produits d'addition se préparent en faisant passer sur la naphtaline un courant de chlore, de telle sorte que l'on arrête l'opération quand l'augmentation de poids du carbure correspond à ce que celui-ci doit absorber d'après le calcul.

Le dichlorure de naphtaline est une huile épaisse, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, et se décomposant partiellement à la distillation.

Le tétrachlorure de naphtaline existe sous deux formes isomériques; le plus

(1) Tirage à part du *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* de novembre 1887.

abondant, l' α , est peu soluble dans l'alcool et l'éther, et s'obtient en lavant avec ce dernier dissolvant le produit brut du chlore sur la naphtaline; le résidu est mis à cristalliser dans l'éther de pétrole bouillant. Il fond à 160° et reste facilement en surfusion; il se décompose à plus haute température. Sa formule est incontestablement



et par oxydation à l'acide nitrique il donne l'acide phtalique. Son isomère se trouve dans l'éther avec des produits plus chlorés; il est très soluble dans l'alcool et l'éther; du reste son existence n'est pas certaine.

Fabrication du tétrachlorure de naphtaline. — On charge 15 à 20 kg de naphtaline dans des vases en grès que l'on chauffe jusqu'à fusion du carbure, et on fait arriver un fort courant de chlore par un tube qui plonge de très peu dans la naphtaline. L'échauffement de la masse est tel qu'il faut refroidir avec de l'eau pour empêcher la température de s'élever au delà de 160°, car à 180° la décomposition a lieu. On peut avec avantage dissoudre la naphtaline dans la nitrobenzine (ou le chloroforme, dans les laboratoires).

Un autre procédé consiste à faire broyer la naphtaline avec une fois et demie la quantité nécessaire de chlorate de potasse pour fournir 4 atomes de chlore, ce sel étant humide, et à en faire des boulettes qu'on séche et qu'on introduit dans l'acide chlorhydrique concentré. On peut aussi préparer des boules de mélange de naphtaline et de chlorure de chaux.

Le produit de la réaction est lavé à l'eau et soumis à la presse pour en faire sortir les carbures huileux, et employé à l'état brut.

Comme on s'est souvent servi, pour déterminer la constitution des dérivés naphtaliques, de la distillation avec le perchlorure de phosphore qui les transforme en naphtalines chlorées, nous donnons ici le point de fusion des mono-, di- et trichloronaphtalines :

Désignation.	Constitution.	P. de fusion.	Cristallisation dans l'alcool.
Monochloration.			
α	1	liqu.	
β	2	56°	
Bichloration.			
β	1-2	35°	prismes.
	1-3	61°	longues aiguilles fines.
γ	1-4	67°, 5	longues aiguilles fines.
γ	1-5	107°	courtes aiguilles plates.
η	1-6	48°	longues aiguilles fines.
η	1-7	62°, 5	petits agrégats
η	1-8	83°	rhomboèdres.
ι	2-3	119°, 5	écailles minees nacrées.
ι	2-6	133°	longues aiguilles fines.
δ	2-7	144°	lamelles minees.

Trichlorées.

α	1-2-3	81°	groupe de longues aiguilles
	1-2-4	92°	houppes d'aiguilles plates.
	1-2-5	78°,5	larges aiguilles plates,
	1-2-6	92°,5	aiguilles frêles.
	1-2-7	84°	aiguilles microscopiques.
	1-2-8		inconnue.
γ	1-3-5	103°	longues aiguilles plates.
δ	1-3-6	88°	touffes d'aiguilles fines.
η	1-3-7	113°	courtes aiguilles plates,
β	1-3-8	90°	larges prismes plats.
ϵ ou ζ	1-4-7	66°	aiguilles devenant opaques.
δ	1-4-8	131°	longues aiguilles.
	2-3-7	91°	petites lames.
.	2-3-8	169°,5	longues aiguilles fines.

BROMONAPHTALINE

L' α -bromonaphtaline se prépare en petites quantités, et son grand indice de réfraction est utilisé en micrographie et en optique. C'est un liquide incolore, bouillant vers 270°, insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool, l'éther, les huiles, les vernis, etc.; dans un mélange réfrigérant elle se prend en cristaux fusibles à 4°; sa densité à 12° est de 1,503 et son indice de réfraction à 8° est de 1,66264, avec une variation de 0,00045 par degré de température. Elle se combine à l'acide picrique en donnant un picrate en aiguilles jaunes fusibles à 131°.

On la prépare en dissolvant 3 p. de naphtaline dans 10 p. de sulfure de carbone, et ajoutant peu à peu 4 p. de brome également dilué de sulfure; après quelque temps on distille, on lave le résidu à la soude, puis à l'eau, et on le soumet à la distillation fractionnée.

On peut aussi dissoudre le brome dans la soude, ajouter la naphtaline finement pulvérisée, et faire couler dans le mélange vivement brassé un excès d'acide chlorhydrique dilué. L'huile est lavée à l'eau et au carbonate de soude, séchée, puis chauffée à 200° en vase émaillé, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de brome.

NITRONAPHTALINES

L' α -nitronaphtaline est la seule qui présente de l'intérêt dans l'industrie; elle s'obtient dans l'action de l'acide nitrique sur la naphtaline et sert à préparer la naphtylamine. La β -nitronaphtaline ne peut être obtenu qu'indirectement.

Dans les laboratoires on traite 1 p. de naphtaline sublimée par 1 p. d'acide sulfurique et 5 à 6 p. d'acide nitrique; on laisse en contact deux ou trois jours, en remuant de temps en temps. On soutire les acides et on lave le produit à l'eau, puis à l'alcool, à l'eau chaude et enfin froide, et on le presse.

En grand, on traite 10 p. de naphtaline par 8 p. d'acide nitrique de densité 1,40 et 10 p. d'acide sulfurique de densité 1,84, avec 30 p. d'acide provenant d'une opération antérieure, dans un appareil à nitrobenzine, ou mieux dans de

grands cylindres plats avec agitateurs : la température doit être maintenue vers 40-45°. On soutire les acides et on laisse le produit encore liquide couler dans l'eau froide ; on le lave à l'eau, puis aux alcalis.

L' α -nitronaphtaline peut être purifiée par lavage à l'alcool et dissolution dans le sulfure de carbone ; on filtre, on distille le sulfure et on fait recristalliser dans l'alcool.

Elle cristallise en longues aiguilles jaunes brillantes, fusibles à 61° et bouillant à 304°. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans le sulfure de carbone, l'éther, la benzine, l'alcool chaud ; à 15° l'alcool à 87 p. 100 n'en dissout que 2,8 p. 100. Sa densité est de 1,331 à 4°.

Oxydée à l'acide chromique, elle donne de l'acide nitroptthalique fondant à 212°. Chauffée avec de la chaux et de la potasse au contact de l'air et de l'eau, elle se transforme en α -nitro- α -naphtol 1-4.

Quant à la β -nitronaphtaline, on l'obtient par voie indirecte en traitant par l'acide nitreux la γ -nitronaphtylamine fusible à 144°. Elle est très soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'éther, volatile avec la vapeur d'eau, et fond à 79°.

DINITRONAPHTALINES

La dinitronaphtaline 1-5 s'obtient en même temps que son isomère 1-8, en traitant la naphtaline (100^{gr}) par 380^{cc} d'acide nitrique pendant un jour, ajoutant 160^{cc} d'acide sulfurique, et chauffant une journée au bain-marie. Le produit de la réaction est lavé, séché, traité par le sulfure de carbone, qui dissout un peu de mononitronaphtaline, puis par l'acétone, d'abord froide, et ensuite bouillante, jusqu'à ce que le point de fusion de 210° environ soit atteint. On fait alors cristalliser le produit dans ce solvant.

L' α -dinitronaphtaline (1-5) est à peine soluble dans les dissolvants, sauf la benzine chaude. Elle cristallise de sa solution acétique en aiguilles fusibles à 216-217°. Bouillie 8 heures avec 15-20 p. d'acide nitrique fumant, elle donne une trinitronaphtaline fondant à 122° ; une courte ébullition avec 5 p. d'acide nitrique fumant et 5 parties d'acide sulfurique donne une autre trinitronaphtaline fondant à 147° ; avec des proportions doubles de ces deux acides et une ébullition prolongée, on obtient une tétranitronaphtaline qui fond à 252°.

Son isomère β ou 1-8 fond à 176° (170 d'après Erdmann), et est notablement plus soluble dans les divers dissolvants ; c'est ainsi que le chloroforme en dissout 1,1 p. 100, l'alcool à 88°, 0,19 p. 100 ; l'acide nitrique la transforme en dérivé trinitré, fusible à 218°, et tétranitré, fondant vers 200°. Chauffée à 180° avec 20 p. d'acide sulfurique à 66° et diluée, traitée par 1/2 p. de zinc puis précipitée par l'alun, elle donne un colorant jaune, la dianthine, qui n'est plus employé.

La γ -dinitronaphtaline, fusible à 144°, et la δ ou 1-6, fondant à 161°, se préparent par voie indirecte.

TÉTRANITROBROMONAPHTALINE

On l'a préparée d'après le brevet 14954 (périmé), du 17 décembre 1880, de la fabrique de couleurs de Höchst.

On prépare d'abord une dinitrobromonaphthaline en mélangeant avec précaution 3 p. de monobromonaphthaline avec 12 p. d'acide nitrique fumant; après une action assez prolongée on verse la masse dans beaucoup d'eau et on lave le produit à l'eau, puis à l'alcool et à la benzine pour enlever les produits accessoires. La bromodinitronaphthaline est alors introduite dans 8 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, et chauffée quelque temps; on verse la masse dans l'eau, on lave le précipité qui est constitué par un mélange d'isomères dont l'un se distingue par sa grande solubilité dans la benzine, l'acétone, l'acide et l'éther acétique, et donne avec les alcalis le tétranitronaphtol ou hélioehrysine.

NAPHTYLAMINES

L' α -naphtylamine s'obtient par la réduction de la nitronaphthaline, au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, du fer et de l'acide acétique, du zinc ou de l'étain avec l'acide chlorhydrique, etc.

On la fabrique en faisant chauffer à 80-90° dans des chaudières à aniline, mais non munies d'appareils de condensation, 2 p. de nitronaphthaline et 1 p. d'eau, puis ajoutant 2 p. de limaille de fer et une petite quantité d'acide chlorhydrique, la masse s'échauffe fortement. On ajoute ensuite la quantité de chaux correspondant à l'acide chlorhydrique employé; on étend la masse insoluble sur des plaques de tôle, puis on la distille dans la vapeur d'eau surchauffée, en maintenant les condenseurs à 60° pour éviter l'obstruction des tuyaux par la naphtylamine solide.

D'après le brevet allemand 14612, du 22 février 1880, de la fabrique badoise d'aniline et de soude, la naphtylamine se forme aisément en chauffant l' α -naphtol avec de l'ammoniaque ou du sel ammoniacal et des alcalis. D'après Benz, en chauffant l' α -naphtol avec du chlorure de calcium ammoniacal, à 240-270°, on obtient un bon rendement en naphtylamine renfermant de petites quantités de dinaphtylamine; celle-ci se forme en quantité relativement beaucoup plus grande avec le chlorure de zinc ammoniacal. Ces procédés ne sont pas entrés dans l'industrie.

Pour purifier la naphtylamine, on la transforme en dérivé acétylé en la faisant bouillir quelques jours avec 1 p. 1/4 d'acide acétique cristallisant, lavant le produit à l'eau et le faisant cristalliser dans l'eau chaude: par saponification, on retire ensuite la base pure.

La naphtylamine cristallise en lamelles ou aiguilles plates, blanches quand elles sont fraîchement purifiées, brunissant à l'air et prenant une odeur caractéristique: elle fond à 50° et bout à 300°, à 276° sous une pression de 530 mm. Elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'aniline qui est le meilleur dissolvant pour l'obtenir cristallisée. Elle est neutre au tournesol, ses sels sont bien cristallisés.

Les agents oxydants faibles colorent la solution de ses sels en bleu avec formation de naphtaméine qui se précipite; le chlorure ferrique avec la solution de la base dans l'alcool faible donne particulièrement bien cette réaction.

L'acide chromique donne de l' α -naphtoquinone, de l'acide phtalique et une matière brune insoluble.

Les acides sulfurique et nitrique la convertissent en un liquide rouge écarlate.

La naphtylamine dissoute dans 10 fois son poids d'acide sulfurique et traitée par 1 molécule d'acide nitrique, engendre les nitronaphtylamines 1-4, 1-5, et 1-8. (Nöltting et Stoecklin, expériences inédites).

Lange, d'Amersfoort (Hollande), a breveté (n° I. 6240 du 6 septembre 1890), la préparation de l' α -nitro- α -naphtylamine, obtenue en transformant l' α -naphtylamine en dérivé oxanique qu'on nitre : on saponifie ensuite par l'acide sulfurique dilué à 15 p. 100 ou par les alcalis.

Le nitrite de soude donne avec le chlorhydrate d' α -naphtylamine un précipité rouge brun d'amidoazonaphtaline ; en liqueur acide, de la diazonaphtaline. En solution alcoolique ou acétique, l'acide nitreux alcoolique ajouté en petite proportion donne une coloration jaune que l'addition d'acide chlorhydrique fait passer au rouge (réaction distinctive d'avec la naphtylamine- β , Liebermann).

Chauflée à 280° avec le chlorure de calcium ou de zinc, elle se transforme partiellement en ammoniaque et dinaphtylamine.

L' α -acétonaphtalide préparée comme il a été dit plus haut, est assez soluble dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool, et cristallise en aiguilles blanches fusibles à 159-160°, sublimables sans décomposition. L'acide nitrique donne deux isomères mononitrés, 1-4, fusible à 171° et 1-2.

Le chlorure de benzoyle donne un dérivé benzoylé fusible à 156°.

Sels. — Le chlorhydrate cristallise en longues aiguilles solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, se sublimant sans décomposition notable vers 200° et dont les solutions pas trop diluées sont précipitées par l'acide chlorhydrique.

Le chloromercurate est soluble dans l'alcool bouillant.

Le chloroplatinate est un précipité jaune peu soluble dans l'eau et encore moins dans l'alcool et l'éther.

Le sulfate neutre est peu soluble dans l'eau et l'alcool froids : il cristallise en écailles nacrées avec 2 molécules d'eau.

L'oxalate neutre forme des lamelles brillantes ; l'oxalate acide cristallise en mamelons blancs.

Méthyl- α -naphtylamine. — On l'obtient en chauffant à 180° la naphtylamine avec le chlorure de méthyle, ou son chlorhydrate avec l'alcool méthylique : c'est une huile bouillant à 293° ; on obtient en même temps la diméthyl- α -naphtylamine, huile bouillant à 267°, 274° sous une pression de 711^{mm} (Bamberger et Helwig). Le chlorhydrate et le sulfate sont très solubles.

Diéthyl- α -naphtylamine. — On l'a obtenue en chauffant 8 heures à 120°, 10 p. d' α -naphtylamine avec 15 p. de bromure d'éthyle et un peu d'alcool : c'est une huile bouillant à 290°, à 283-285° (Friedlander et Wilmans). L'éthyl- α -naphtylamine bout à 303° degrés sous une pression de 722^{mm}, 5 (Bamberger et Elwig).

Phényl- α -naphtylamine. — Elle se prépare en chauffant l'aniline avec le chlorhydrate d' α -naphtylamine à 240° (Ch. Girard et G. Vogt), ou en chauffant 9 heures à 280°, 10 p. d' α -naphtol, 13 p. d'aniline et 8 p. de chlorure de calcium : il se forme 27 p. 100 du rendement théorique de phényl- α -naphtylamine.

Celle-ci est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme,

insoluble dans les acides, et cristallise en prismes fusibles à 62°; elle bout dans le vide à 226° sous la pression de 15^{mm} et à 335° sous celle de 528^{mm}. Le dérivé acétylé fond à 115°, celui benzoylé à 152°. Elle se colore en vert puis en bleu par l'acide nitrique et sulfurique.

Son homologue, l'orthocrésyl- α -naphtylamine, obtenu avec 1 molécule d' α -naphtol, 2 molécules d'orthotoluidine et 1 molécule de chlorure de calcium chauffés 9 heures à 280° (rendement 37 p. 100), est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine et cristallise en aiguilles fusibles à 94°. Sa solution sulfurique est jaune verdâtre et par une goutte d'acide nitrique devient bleu verdâtre puis brun jaunâtre.

La paracrésyl- α -naphtylamine, obtenue, soit avec la paratoluidine et le chlorhydrate de naphtylamine, soit par l' α -naphtol, la paratoluidine et le chlorure de calcium (rendement 50 p. 100 de la théorie), est peu soluble dans l'alcool froid et l'éther de pétrole, assez soluble dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine, etc., cristallise en prismes fusibles à 78,5-79°; elle bout à 360° sous une pression de 528^{mm} et à 236° sous 10^{mm} (Girard et Vogt); sa solution sulfurique se colore en vert par l'acide nitrique.

Dinaphthylamine. — On l'obtient soit en chauffant l' α -naphtylamine avec son chlorhydrate à 150°, soit avec l' α -naphtol et le chlorure de calcium ou de zinc ammoniacal. Elle cristallise en grandes lames fusibles à 113°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et surtout dans la benzine, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique, à peine solubles dans les acides; elle bout à 310-315° sous une pression de 15^{mm}; l'acide sulfurique concentré la dissout en jaune passant au vert par la chaleur: le perchlorure de fer colore la dissolution alcoolique en vert clair. L'anhydride acétique ne l'attaque pas: le chlorure d'acétyle la transforme en dérivé acétylé fusible à 217°. Elle se combine à 2 molécules d'acide picrique, et ce composé cristallise de la benzine en aiguilles fusibles à 168-169°.

β -naphtylamine. — On la prépare d'après le brevet allemand n° 14612, du 22 février 1880, appartenant à la fabrique badoise d'aniline et de soude. L'appareil comprend trois autoclaves reliés ensemble: le premier contient la quantité calculée d'ammoniaque concentrée, le gaz dégagé par la chaleur se sèche sur de la chaux vive dans le deuxième autoclave et va réagir dans le troisième sur le β -naphtol chauffé à 150-160°. La transformation est assez longue et se suit d'après la diminution de pression au manomètre, au bout de 60 à 70 heures, la moitié du naphtol a réagi; on sépare le restant par la soude et on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique dilué qui laisse la β -dinaphthylamine et dissout la naphtylamine. Il faut exclure avec soin la présence de l'eau.

On arrive au même résultat plus simplement en chauffant 60 à 70 heures à 150-160° en autoclave, 10^{kg} de β -naphtol, 4^{kg} de soude caustique et 4^{kg} de sel ammoniac.

La proportion de β -dinaphthylamine augmente avec la température et la durée de l'action.

Le brevet revendique également cette méthode pour la préparation de l' α et β -naphtylamines, méthynaphtylamines, phénynaphtylamine, crésylnaphtylamines, xylylnaphtylamines, dinaphthylamines, enfin de l' $\alpha\beta$ -dinaphthylamine.

La maison Oehler à Offenbach a pris un brevet, cassé depuis en Allemagne vu

l'analogie avec le précédent, et portant en Angleterre le n° 2316 de 1880, pour préparer la β -naphtylamine en chauffant 24 heures à 200° en autoelave, 10 p. de β -naphtolate de soude avec 4 p. de sel ammoniae; on dissout le naphtol inattaqué dans la soude, on extrait la β -naphtylamine par l'acide chlorhydrique dilué et on la précipite par la soude.

Enfin on l'obtient aussi en traitant le β -naphtol par le chlorure de calcium ammoniacal, que l'on obtient facilement en faisant absorber du gaz ammoniac au chlorure de calcium sec compact, lequel absorbe 47 p. 100 de gaz et se réduit en poudre blanche: Benz a obtenu un produit encore préférable en faisant absorber jusqu'à 90 p. 100 de gaz ammoniac en 12 heures à du chlorure de calcium granulé tenant 16 à 17 p. 100 d'eau. En chauffant 2 heures à 230-250°, 4 p. de ce chlorure de calcium ammoniacal avec 1 p. de β -naphtol, puis montant à 270-280° pendant 6 heures, enfin traitant comme plus haut, on obtient, jusqu'à 80 p. 100 de β -naphtylamine et 12-13 p. 100 de β -dinaphtylamine.

Le β -naphtol chauffé avec l'acétate acide d'ammoniaque donne l'acéo- β -naphtalide, et la dinaphthylamine.

La β -naphtylamine cristallise en lamelles blanches, inodores ou possédant l'odeur de la diphenylamine, fondant à 112°; elle bout à 294°, elle est à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, et peu volatile avec la vapeur d'eau; ses solutions ont une fluorescence bleue, mais non celles de ses sels.

Elle n'offre pas de réaction caractéristique avec les oxydants faibles ou l'acide nitreux alcoolique.

Son chlorhydrate cristallise en lamelles très solubles dans l'eau et l'alcool.

Le nitrate et le sulfate sont moins solubles que les sels correspondants d' α -naphthylamine.

Le picrate cristallise de l'alcool en longues aiguilles jaunes qui fondent à 195° en se décomposant.

L'acide formique de densité 1,20 transforme la β -naphtylamine en formo- β -naphthalide fusible à 129°.

Bouillie avec 4 p. 1/4 à 1 p. 1/2 d'acide acétique, elle se transforme en acéto- β -naphtalide fusible à 132°, peu soluble dans l'eau.

La benzo- β -naphtalide fond à 157°.

La diméthyl- β -naphtylamine fond à 46° et bout à 305°.

L'éthyl- β -naphtylamine est liquide et bout à 191° sous 25^{mm} et à 305° sous 716^{mm} de pression. La diéthyl- β -naphtylamine est aussi liquide et bout à 316° sous 717^{mm}.

La phényl- β -naphtylamine s'obtient comme l'isomère α par le naphtol, l'aniline et le chlorure de calcium, et le rendement s'élève à 99 p. 100 du rendement théorique; sans chlorure de calcium il n'est que de 38 p. 100.

Le brevet 14612, cité plus haut, indique 6% de β -naphtol et 5% de chlorhydrate d'aniline chauffés 7 à 9 heures à 170-190°, ou bien 7% de β -naphtol et 5% d'aniline, 10 heures à 200-210°. On l'obtient aussi en chauffant en vase ouvert 11 p. de β -naphtol et 10 p. de chlorhydrate d'aniline 12 heures à 180°; on reprend par l'eau, puis par la soude et on distille le résidu de base secondaire.

La phényl- β -naphthylamine est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et

l'acide acétique froids, plus soluble dans ses dissolvants chauds; ces solutions ont une fluorescence bleue; elle cristallise en aiguilles fusibles à 108° et distillant à 393° (Crafts). Son dérivé acétyle fond à 93°, le dérivé benzoylé à 136°. Sa solution dans la benzine donne avec l'acide chlorhydrique gazeux un chlorhydrate cristallisé, décomposé par l'eau. Dissoute dans 2 p. d'acide sulfurique et traitée une journée à froid par 6 parties d'acide sulfurique fumant à 45 p. 100 d'anhydride; elle donne un sulfo : en diluant de 35 à 40 p. d'eau et 5 p. d'acide nitrique à 36°, faisant bouillir, filtrant, saturant l'acide et précipitant par le sel, on a un dérivé sulfodinitré qui constitue un nouveau jaune acide (Nöltting).

L'orthocrésyl- β -naphtylamine s'obtient par le β -naphtol, l'orthotoluidine et le chlorure de calcium, chauffés à 230° pendant 9 heures; le rendement est d'environ 80 p. 100. Elle cristallise en lamelles brillantes fondant à 95-96°; son picrate fond à 110°; le chlorure de benzoyle donne un dérivé benzoylé fusible à 117-118°. Sa solution sulfurique est jaunâtre et devient par l'acide nitrique rouge foncé, par le bichromate brun violet. Elle se laisse sulfoconjuguier et donne deux acides dont les sels de chaux sont l'un soluble, l'autre très peu soluble (Clayton Aniline Co., brevet anglais 10934 de 1889).

Son isomère para s'obtient de même (rendement 93 p. 100); il est peu soluble dans l'alcool froid et l'éther de pétrole, assez soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine, et cristallise en lamelles rougeâtres fondant à 102-103°; l'acide sulfurique concentré la dissout en jaune, qui passe au brun rouge par l'acide nitrique et au rouge framboise par le bichromate. Son dérivé acétyle fond à 85°, le benzoylé à 139°. On peut le sulfoconjuguier (brevet allemand 38424 de la Société par actions de Berlin).

En réduisant par le protochlorure d'étain acide, ou en traitant par les acides, les dérivés azoïques obtenus avec la phényl ou crésyl- β -naphtylamine, on obtient, après une courte ébullition, non les dérivés substitués de la naphtène diamine, mais des azines; ainsi la phényl- β -naphtylamine combinée par exemple à l'acide diazophénylsulfureux régénère après réduction la naphtophénazine fusible à 142°,5.

La β -dinaphtylamine s'obtient comme produit accessoire de la β -naphtylamine; on en obtient environ 80 p. 100 en chauffant en vase clos à 280° le β -naphtol avec quatre fois son poids de chlorure de zinc ammoniacal, préparé en saturant de gaz ammoniac le chlorure de zinc pulvérisé qui en absorbe environ 23 p. 100 en s'échauffant considérablement. La β -dinaphtylamine est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine et l'acide acétique, et cristallise en lamelles argentées fondant à 170°,5, volatiles sans décomposition; ses solutions ont une forte fluorescence bleue. Le dérivé acétyle est peu soluble dans l'éther de pétrole et fond à 114-115°. Le picrate fond à 164-165°. La base dissoute dans la benzine laisse déposer par l'acide chlorhydrique gazeux un chlorhydrate décomposé par l'eau.

L' α - β -dinaphtylamine a été obtenue en chauffant parties égales de β -naphtol avec l' α -naphtylamine et du chlorure de calcium hydraté; on reprend par l'eau puis par la soude, et on distille le résidu dans le vide, puis on fait cristalliser le produit dans l'éther additionné d'un peu d'alcool. Le rendement atteint 38 p. 100. Elle cristallise en prismes épais fondant à 110-111°, peu solubles dans

l'éther de pétrole, assez solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine chaude; le picrate fond à 172-173° et le dérivé acétylé à 125°.

Brevet allemand en instance H 10140, du 25 juin 1890, à R. HIRSCH, à Berlin.
— Procédé de préparation de deux nitro-β-naphthylamines.

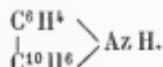
On incorpore par petites portions à 20° d'acide sulfurique monohydraté 10% de nitrate de β-naphthylamine en ajoutant de temps en temps de l'acide fumant à 20 p. 100 d'anhydride, 20% en tout, pour absorber l'eau formée. Quand la réaction est terminée, on coule dans 500 ml d'eau, on sépare à chaud la résine et on laisse cristalliser; il se dépose le sulfate d'une nitronaphthylamine fusible à 143°.

Les eaux mères sont neutralisées aux 5/6 par un lait de chaux et filtrées bouillantes; la soude en précipite alors une nitro-β-naphthylamine fondant à 105°.

Revendications. — Préparation d'un mélange de nitro-β-naphthylamines isomériques fusibles à 145 et 105°, consistant à introduire par petites portions le nitrate de β-naphthylamine dans de l'acide sulfurique concentré et froid; séparation des deux isomères basés soit sur la plus grande solubilité de celui fondant à 105° et de ses sels, soit sur la différence du caractère basique des deux amines, dont l'une est déplacée avant l'autre quand on neutralise en partie par un alcali la solution des sels mélangés.

PHÉNYLNAPHTYLCARBAZOL

Ce produit, trouvé dans les anthracènes bruts, a été préparé par Graebe et Knecht, en faisant passer la phényl-β-naphthylamine en vapeurs dans un tube rouge. Il a pour formule :



Il cristallise en lamelles incolores fusibles à 130°; il bout vers 440-450°. Il se dissout un peu dans l'alcool, l'acide acétique et le toluène, et surtout dans l'aniline chaude. Son dérivé acétylé fond à 121°. L'acide chromique le transforme en deux quinones, l'une $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AzO}_2$ et l'autre $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$.

NAPHTÈNE-DIAMINES

Parmi les isomères possibles, on en connaît sept, dont trois sommairement par le brevet 45788.

Tableau des naphtènes-diamines possibles :

		Point de fusion.	Dérivé acétylé.
1-2	δ	95-96°	234°
1-3			154-156°
1-4	α	120°	303°
1-5	γ	189°,5	
1-6		liquide?	
1-7			
1-8	β	60°,5	
2-3			
2-6		216°	
2-7		161°	

L' α -naphtènediamine 1-4 ou $\alpha^1-\alpha^2$ se prépare en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la nitroacéto- α -naphtalide et saponifiant l'acétamide obtenue. On l'obtient également par la réduction des composés de l' α -naphtylamine avec les dérivés diazoïques. Elle est peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme et fond à 120°; elle est très altérable. Son chlorhydrate $C^{10}H^{10}Az^2 \cdot 2HCl + 2Aq.$, s'obtient en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique faible et précipitant le sel par l'acide chlorhydrique concentré: le perchlorure de fer donne une coloration verte; les oxydants le transforment en une matière colorante bleue, puis à l'ébullition en α -naphtoquinone. Le nitrate et le sulfate cristallisent en lamelles blanches, précipitées, comme le chlorhydrate, de leurs solutions par addition d'un excès de leurs acides respectifs.

Son dérivé diacétylé fond à 305°.

Par l'acide nitreux elle donne un dérivé tétrazoïque soluble dont les combinaisons disazoïques ne teignent pas le coton.

En réduisant la nitrodiméthyl- α -naphtylamine, on obtient un dérivé diméthylé dyssymétrique, huile oxydable à l'air.

La nitroso-éthyl- α -naphtylamine donne par réduction une base très oxydable dont le chlorhydrate fond à 152° et le picrate à 180°.

La phényl- α -naphtènediamine fond à 148° (Wacker, Annalen, CCXLIII, 306).

La γ -naphtènediamine ou 1-5 ou $\alpha^1 = \alpha^2$, appelée aussi α ou naphtalidam de Zinin, se forme par la réduction de l' α -dinitronaphtaline fusible à 216° avec l'étain et l'acide chlorhydrique; par refroidissement on obtient le sel double en lamelles blanches; on traite le tout par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on évapore la liqueur, le chlorhydrate cristallise par le refroidissement et on complète sa séparation par une addition d'acide chlorhydrique. La soude précipite, de la solution des sels, la base sous forme de dépôt blanc qui est lavé à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. La base est stable à l'air; elle est légèrement soluble dans l'eau froide, assez soluble à l'eau chaude d'où elle cristallise en aiguilles rougeâtres; la solution alcoolique se colore peu à peu à l'air. Elle se dissout bien dans l'éther et le chloroforme. Elle fond à 189,5 et se sublime sans altération. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en rose. Le perchlorure de fer l'oxyde en solution aqueuse, en donnant une coloration puis un précipité bleu violacé, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. L'acide nitreux le transforme en un corps bleu de formule $C^{20}H^{15}Az^2O^3$; le nitrite d'amyle en solution alcoolique et chlorhydrique donne une coloration bleue fugitive; les hypochlorites colorent la solution alcoolique de la base en rouge. Elle donne un dérivé tétrazoïque assez facilement décomposable, qui se combine à l'acide naphtionique en un rouge plus bleuâtre que le congo, teignant directement sur coton, mais instable à la lumière.

Ewer et Pick l'ont obtenue avec la dioxy naphtaline et l'ammoniaque (Voyez plus loin brevet 43549).

Ses sels sont cristallisés. Le chlorhydrate $C^{10}H^{10}Az^2 \cdot 2HCl$ forme des aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau, et est précipité de ses solutions par l'acide chlorhydrique; le chloroplatinate est un précipité jaune cristallin facilement décomposable; l'iodhydrate cristallise en lamelles blanches qui perdent facile-

ment de l'acide iodhydrique à chaud; le nitrate forme des aiguilles blanches se colorant à la longue; le sulfate, de fines aiguilles blanches peu solubles dans l'alcool et l'acide sulfurique dilué, l'oxalate des tables peu solubles dans l'alcool.

La β -naphtènediamine 4-8 ou $\alpha^1 = \alpha^1$, s'obtient par réduction de la β -dinitronaphtaline fondant à 176°, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique. On distille ensuite l'alcool et on précipite le sel double par l'acide chlorhydrique concentré. On le presse dans du papier-filtre, on le dissout dans le moins d'eau possible à chaud, on sature la plus grande partie de l'acide libre par du carbonate de soude, et on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré; on filtre, on concentre et on précipite le chlorhydrate par l'acide chlorhydrique concentré; ce sel est ensuite traité par la quantité à peu près nécessaire de carbonate de soude ou d'ammoniaque pour isoler la base qu'on dissout dans l'alcool et qu'on précipite par l'eau. Erdmann l'a obtenue avec la dioxynaphtaline 4-8 et l'ammoniaque. Elle forme de fines aiguilles fusibles à 66°,5-67°; elle est sujette à surfusion, et se volatilise sans décomposition. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble que son isomère α dans le chloroforme; le perchlorure de fer donne dans ses solutions un précipité marron. Avec l'acide nitreux elle donne difficilement un dérivé tétrazolique instable et surtout un dérivé diazoïmidé C¹⁰ H⁶ <^{Az}_{Az II}> Az qui cristallise dans la benzine en aiguilles rouges sublimables. Son chlorhydrate chauffé avec de l'aldéhyde benzoïque à 100° dégage de l'acide chlorhydrique, ce qui montre que les positions péri, 4-8 ont une partie des propriétés des positions ortho; elle ne donne pas d'azine avec la phénanthraquinone.

Les sels sont cristallisés. Le chlorhydrate forme des lamelles très solubles dans l'eau et fusibles à 280°. Le chloroplatinate est encore moins stable que celui de son isomère α . L'iodhydrate est assez soluble dans l'alcool. Le sulfate est assez soluble dans l'eau, l'oxalate est peu soluble dans l'eau froide et surtout dans l'alcool.

La δ -naphtènediamine 4-2 se forme dans la réduction des dérivés azoïques de la β -naphtylamine. Elle s'altère rapidement à l'air. Elle est peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, et cristallise en lamelles fusibles à 96°. Son chlorhydrate forme des lamelles solubles dans l'eau et peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré. En traitant sa solution aqueuse par l'acide nitrique, le nitrate cristallise en fines aiguilles. Le sulfate est en lamelles.

La solution de chlorhydrate additionnée d'acétate de soude et d'acide acétique, puis d'une solution bisulfitique ou acétique de phénanthraquinone, laisse déposer la naphtophénanthrazine en petits cristaux blancs jaunâtres peu solubles dans les dissolvants, se sublimant avec décomposition partielle et solubles dans l'acide sulfurique en violet noirâtre passant au jaune par la dilution.

Le dérivé acétylé cristallise en aiguilles blanches fusibles à 234°.

Le perchlorure de fer donne une coloration jaune puis un précipité brun-olive, à chaud, une solution jaune d'or.

La naphtènediamine 1-3 a été obtenue par réduction de la dinitronaphtaline correspondante : elle se comporte comme la métaphénylènediamine vis-à-vis l'acide nitreux et les composés diazoïques. Son dérivé acétylé fond à 154-156°.

La naphtènediamine 2-7 est décrite dans le brevet 45788 : elle cristallise en écailles argentées fusibles à 161°, assez solubles dans la benzine, l'alcool, l'éther et l'eau bouillante; ses sels sont très solubles.

On obtient son dérivé diphenylé en chauffant la dioxynaphtaline 2-7, 16^{kg}, avec 37^{kg} d'aniline et 13^{kg} de chlorhydrate d'aniline à 140-180°; on extrait l'aniline en excès par l'acide chlorhydrique, on presse le résidu qu'on séche et qu'on fait cristalliser (Durand et Huguenin, brevet allemand 40886 du 23 septembre 1886; Annaheim, brevet anglais 14283 de 1886). Il forme des lamelles minces brillantes, fusibles à 163-164°, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther, la benzine, l'acide acétique; chauffé avec le chlorure de zinc, il donne une belle couleur pourpre qui disparaît lentement à l'air et tout à coup par l'eau.

La naphtènediamine 2-6, décrite également dans le brevet 45788, fond à 216-218°: ses sels sont plus solubles que ceux de la précédente.

En chauffant 30^{kg} de dioxynaphtaline 2-6 avec 70^{kg} d'aniline et 25^{kg} de chlorhydrate d'aniline à 170°, on obtient la diphenylnaphtènediamine correspondante, non décrite (brevet allemand Leonhardt 51087, du 24 décembre 1889).

Brevet allemand 45549, du 4 novembre 1887, à EWER ET PICK. — Procédé de préparation d'une naphtylènediamine.

La dioxynaphtaline $\alpha^1 = \alpha^2$ dérivée de l'acide $\alpha-\alpha$ d'Armstrong est chauffée avec 5 p. d'ammoniaque saturée à -10° ou 10 p. d'ammoniaque ordinaire d'abord à 150-180° puis à 250-300°; au bout de 8 à 10 heures, la transformation est complète. En ouvrant l'autooclave, on trouve la majeure partie du produit cristallisé en aiguilles; à l'état sublimé, elle fond à 188-190°. Le tableau suivant donne la réaction des différents isomères; la nouvelle est donc identique à celle 1-5.

	$\alpha^1 - \alpha^2$ ou 1-4	$\alpha^1 = \alpha^2$ ou 1-5	$\alpha^1 = \alpha^1$ ou 1-8	$\alpha^1 - \beta^1$ ou 1-2	$\alpha^1 = \alpha^2$
Mode de préparation.	par l' α -nitro-naphtylamine	par l' α -dinitro-naphtaline	par la β -dinitro-naphtaline	par les azo dérivés de la β -naphtylamine	par la dioxynaphtaline $\alpha^1 = \alpha^2$
Forme cristalline . .	lamelles	aiguilles	aiguilles	lamelles	aiguilles
Point de fusion . . .	120	189,3	66,5	93	189
Chlorhydrate	lamelles	aiguilles?	»	lamelles	lamelles
Sulfate	»	aiguilles	»	lamelles	aiguilles
Chlorhydrate et per-chlorure de fer . .	vert	bleu, puis précipité bleu	précipité marron	vert, puis jaune, puis précipité brun	Bleu, puis précipité
Acide nitreux	tétrazo soluble	tétrazo soluble	précipité vermillon	»	tétrazo soluble
Diazotique sur coton non mordancé . .	ne teint pas	teint	»	»	teint

Brevet allemand 45788, du 18 novembre 1887, 1^e addition au brevet 45549, à EWER ET PICK. — Procédé de préparation des naphtylénediamines.

Par la réaction expliquée dans le brevet 45549, toutes les dioxynaphthalines se laissent transformer en naphtylénediamines lorsqu'on les chauffe avec de l'ammoniaque, ou des agents dégageant de l'ammoniaque, et plus facilement que les naphtols. Les naphtylénediamines sont actuellement d'un grand intérêt pour la préparation de couleurs azoïques teignant directement le coton, car elles se distinguent de celles de la benzidine par leur insensibilité vis-à-vis des acides.

On a préparé les naphtylène-diamines suivantes :

1^e Par la dioxynaphtaline obtenue avec l'acide α -disulfureux d'Ebert et Merz, ou avec l'acide naphtolsulfureux correspondant du brevet 42.112;

2^e Par la dioxynaphtaline obtenue avec l'acide β -disulfureux d'Ebert et Merz, ou avec l'acide naphtolsulfureux de Schaeffer;

3^e Par la dioxynaphtaline dérivée de l'acide α - β -naphthalinedisulfureux du brevet 45229.

Les dioxynaphthalines étant chauffées avec l'ammoniaque en autoclave entre 150 et 300°, après quelques heures, en ouvrant l'autoclave, on trouve la naphtylénediamine cristallisée. Celle correspondant à l'acide α fond à 161°, celle qui vient de l'acide β à 216°; par contre, l' α - β ne se solidifie pas à la température ordinaire. Leurs chlorhydrates sont très solubles dans l'eau.

C'est la β , correspondant à l'acide de Schaeffer, qui donne les nuances les plus voisines du bleu, l' α donne les nuances les plus voisines du jaune; les dérivés de la troisième, α - β , se distinguent par un ton brun particulier.

Nota. — D'après ces indications, la naphténédiamine fondant à 161° et dérivant de l'acide α -disulfureux serait 2-7; celle qui fond à 216° serait 2-6, et celle α - β ou liquide serait probablement 1-7 si elle n'est pas impure.

Brevet allemand 40886, du 23 septembre 1886, à L. DURAND ET HUGUENIN, à Huningue. — Procédé de préparation des naphtylénediamines substituées, matières colorantes obtenues avec ces combinaisons et les nitrosodérivés des amines aromatiques tertiaires.

Les dioxynaphthalines sont traitées par les bases telles que aniline et ses homologues, anisidine et ses homologues, et notamment : aniline, ortho et paratoluidine, xylidine, cumidine, anisidine, phénétidine, amidoamylphénol, en présence d'un agent de condensation, chlorure de calcium, de zinc, d'aluminium, ou même simplement d'acide chlorhydrique.

Les bases ainsi obtenues, chauffées avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, par exemple, donnent des couleurs que nous retrouverons dans le deuxième volume.

NAPHTÈNE-TRIAMINES

On ne connaît encore qu'un des isomères, et sa constitution n'est pas fixée; il se forme par la réduction de la β -trinitronaphtaline au moyen de l'iode de phosphore; on filtre la solution bouillante et on obtient par refroidissement des aiguilles blanches de triiodhydrate dont la potasse sépare une huile soluble dans l'éther et se colorant à l'air; les agents oxydants donnent une coloration rougeâtre passant rapidement au noir; le sulfate et le chlorhydrate sont cristallisés et se colorent rapidement à l'air.

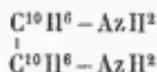
On obtient le dérivé benzoylé d'une amidonaphtaline encore inconnue, en réduisant la benzodinitronaphtalide fondant à 230°; sa constitution paraît être 1, 2, 4; le sulfate et chlorhydrate sont cristallisés.

TÉTRAMIDONAPHTALINE

Elle dérive de la tétranitronaphtaline fondant à 200° dont il a été question, et deux sinon les quatre groupes AzO^2 sont certainement dans la position 1-8. Son iodhydrate cristallise en lamelles jaunâtres très solubles dans l'eau et l'alcool.

NAPHTIDINE

Ce composé, analogue à la benzidine, et qui a pour formule :



a été obtenu par Nietzki et Goll (1) en chauffant l'hydrazone naphtaline avec de l'acide chlorhydrique dilué au bain-marie, ou bien en réduisant l'azonaphtaline par le chlorure stanneux; il cristallise de sa solution benzénique en lamelles fusibles à 198°; il se forme en outre un isomère, la dinaphthyline fondant à 273°.

ACIDES NAPHTYLSULFUREUX

La naphtaline donne, suivant la température et la concentration de l'acide sulfurique, deux dérivés sulfoconjugués, α et β .

Dérivé α . — On l'obtient en proportion dominante, en chauffant à 90-100° environ, 4 p. de naphtaline et 3 p. d'acide sulfurique concentré pendant 8 à 10 heures; puis on verse la masse dans 10 à 12 fois son poids d'eau chaude. Après refroidissement on sépare la naphtaline non combinée (la moitié environ de la quantité employée) et on sature le liquide acide par la craie ou le carbonate de plomb; on filtre, on épouse le précipité par l'eau bouillante, et on concentre le liquide; le sel β cristallise d'abord; le sel α reste dans les eaux mères. Les sels de plomb, à préférer dans les préparations de laboratoire, offrent cet avantage que leur aspect extérieur suffit à distinguer les isomères l'un de l'autre. On peut du reste les purifier par l'alcool chaud dans lequel le sel β est insoluble. Les dernières eaux mères renferment des acides disulfoconjugués.

L'acide libre s'extract par l'hydrogène sulfuré du sel de plomb; il est très soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise en prismes mal définis, fusibles à 90° et se décomposant au-dessus en régénérant la naphtaline, surtout en présence d'acide sulfurique dilué à 180°, ou d'acide chlorhydrique concentré à 200°. L'acide sulfurique concentré le transforme en son isomère β . Les alcalis en fusion le transforment en α -naphtol.

Son sel de potasse cristallise en aiguilles soyeuses renfermant $1/2$ molécule d'eau, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel de baryte cristallise avec 1 molécule d'eau, en tables solubles dans l'eau et l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid. Le sel de chaux renferme 2 molécules d'eau. Le sel de plomb

(1) Berichte, 1883, p. 3252.

cristallise avec 3 molécules d'eau. Voici la solubilité de ces sels vers 10-11°, ramenée à une partie de sel :

	Eau.	Alcool à 85°.
Sel de potasse	13,0	108,0
— chaux	16,5	49,5
— baryte	87,0	350,0
— plomb	27,0	41,0

Le perchlorure de phosphore transforme ces sels en chlorure α -naphthylsulfureux, $C^{10}H^7SO^2Cl$, aiguilles soyeuses blanches fusibles à 56°, insolubles dans l'eau et l'alcool qui le décomposent à chaud, solubles dans l'éther et la benzine; l'alcool le transforme en éther cristallisables, l'ammoniaque en amide fondant à 150°.

Le sel de potasse, chauffé avec du cyanure ou du ferrocyanure de potassium donne l' α -naphthonitrile fondant à 97°,5, bouillant à 297°, que les alcalis transforment en acide α -naphtoïque.

Brevet allemand 50411, du 6 février 1889, à la FABRIQUE CHIMIQUE DE GRUNAU.
— Perfectionnements dans la préparation de l'acide naphtaline α -sulfureux.

On indique d'ordinaire 80° comme température de préparation de l'acide naphtaline α -sulfureux; les auteurs trouvent qu'il vaut mieux opérer plus bas et avec la naphtaline finement divisée.

On chauffe, à 40°, 150 à 200 g d'acide sulfurique à 66°, et on ajoute 100 g de naphtaline moussue et passée au tamis de 1/2 mm; on agite jusqu'à ce que toute la naphtaline soit dissoute, ce qui exige plusieurs heures; il faut éviter que la masse se prenne. Dans ce cas, on séparerait par l'eau l'acide sulfoconjugué de la naphtaline inattaquée et prête à réservir.

On peut aussi mélanger la naphtaline avec de l'acide sulfurique fumant, renfermant la quantité exactement nécessaire d'anhydride, soit 80 p. pour 128 p. de naphtaline; il faut alors refroidir.

Recendications. — La préparation de l'acide α -naphtalinesulfureux par le traitement de la naphtaline finement divisée avec l'acide sulfurique anglais, des mélanges d'acide anglais et fumant, ou exclusivement avec une quantité telle d'acide fumant que sa teneur totale en anhydride soit au plus de 80 p. pour 128 p. de la naphtaline employée, à une température inférieure à 70°.

Acide β . — On l'obtient en proportion dominante en chauffant à 150° la naphtaline avec 4 p. d'acide sulfurique à 40 p. 100 d'anhydride, ou bien parties égales d'acide sulfurique concentré et de naphtaline à 200°, ou 170° d'après Witt, pendant quelques heures. On verse le produit dans l'eau, on sépare la naphtaline et les sulfones insolubles, et on sature à l'ébullition par la chaux, on filtre, on transforme en sel de soude et on évapore; le sel β cristallise; le sel α reste dans les eaux mères.

L'acide libre cristallise en lamelles non déliquescentes; il n'est pas décomposé par l'acide chlorhydrique à 200°. Ses sels sont moins solubles et plus stables que les sels α . Le sel de potasse cristallise avec 1/2 molécule d'eau, le sel de baryte avec une molécule, le sel de plomb avec 1 molécule et demie; le sel de chaux est anhydre. Voici leur solubilité rapportée à une partie de sel, dans l'eau et dans l'alcool à 85° :

	Eau.	Alcool.
Sel de potasse	43	415
— chaux	76	437
— baryte	290	4.950
— plomb	41	305

Le perchlorure de phosphore donne un chlorure fusible à 77°.

Le cyanure transforme les sels en β-naphtonitrile qui fond à 66°,5, bout à 304-305° et engendre par ébullition avec les acides ou les alcalis, l'acide isonaphtoïque fondant à 182°.

ACIDES NAPHTALINEDISULFUREUX

En chauffant à 160° pendant 4 heures la naphtaline avec 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se forme un mélange à parties à peu près égales d'acides α et β (Ebert et Mcrz) avec un peu de γ. Si l'on porte la température à 180° pendant 24 heures, on n'a presque que l'acide β.

On sépare ces acides par cristallisation fractionnée de leurs sels de chaux, le sel α étant plus soluble que le sel β et à chaud à peu près aussi soluble qu'à froid, et le sel β se dissolvant difficilement une fois sèché; il est préférable de déshydrater complètement les sels de chaux à 230°, de reprendre par l'eau bouillante et de filtrer rapidement : le sel β reste en presque totalité insoluble : la solution concentrée, amenée à cristallisation, laisse déposer le sel α pur.

On peut aussi séparer ces sels d'après le brevet 48033 qui suit.

Le tableau suivant donne les caractères de ces acides ; la solubilité de leurs sels est indiquée pour 1 p. de sel. Chauffée à 200° avec de l'eau, ils régénèrent la naphtaline.

L'acide γ ou 4-6 se forme plus spécialement en traitant l'acide β-naphthylsulfureux par l'acide sulfurique fumant au bain-marie (brevet 45229 d'Erver et Piek, p. 554) ou au moyen de la chlorhydrine sulfurique (Armstrong et Wynne).

	ACIDE α	ACIDE β	ACIDE γ
Position des groupes SO_3^{H}	2-7	2-6	1-6 ou 2-5
Forme cristalline.	longues aiguilles déliquescentes très solubles.	lamelles déliquescentes.	aiguilles déliquescentes.
Chlorure (1)	prismes, fus. 157°.	aiguilles, fus. 226°.	prismes, fus. 127°.
Amide	aiguilles, fus. 263°.	fus. vers 305°.	.
Fusion à la potasse	dioxynaphthaline, fus. 156°.	Acide β -naphthol β -sulfureux.	dioxynaphthaline, fus. 135°, 5.
Distillation avec K Cy.	naphtodinitrile, fus. 268°.	naphthenedinitrile, fus. 297°.	
Sel de potasse.	+ 2 aq; sol. 4°, 4 eau à 18°.	aiguilles sol. 19°, 2 eau à 18°.	grains + aq. sol. 3, 4 p. eau à 16°, 5.
— soude.	+ 6 aq; sol. 2°, 2 eau à 18°.	prismes + aq; sol. 8°, 4 eau à 18°.	aiguilles + 7 aq. s. 3, 34 p. eau à 16°, 5.
— chaux.	+ 6 aq; sol. 2°, 2 eau à 18°.	croûtes sol. 16°, 2 eau à 18°.	grains + 4 aq. très soluble.
— baryte.	+ 2 aq; sol. 82°, 2 eau à 19°.	+ aq; croûtes.	grains + 4 aq. très soluble.
— plomb.	+ 2 aq; très soluble.	+ aq; croûtes.	grains + 3 1/2 aq. très solubles.

(1) Les chlorures des acides α et β se laissent facilement séparer par la benzine, qui à 14° dissout 13,5 p. 100 de chlorure α et seulement 0,45 de chlorure β ; on les obtient en distillant le mélange de sel de potasse avec l'oxychlorure de phosphore; une fois séparés, on les traite par l'eau à 150° en tubes scellés pendant trois à quatre heures pour régénérer les acides.

Traités par l'acide nitrique, puis par les agents réducteurs, ces acides fourniscent chacun un acide naphthylamine-disulfureux, à savoir :

L'acide α , l'acide α -naphthylamine- α -disulfureux d'Alén;

L'acide β , l'acide α -naphthylamine- β -disulfureux d'Alén;

L'acide γ , l'acide α -naphthylamine- ϵ -disulfureux des brevets 43776 et 52224.

Il existe en outre un acide δ , obtenu en traitant la naphtaline par la chlorhydrine sulfurique, le chlorure de cet acide cristallise dans la benzine en petits prismes fusibles à 183°. Il a les positions 1-5. (Voyez page 600, brevet 41934), et peut aussi se préparer d'après le brevet E 2619 (p. 553).

Il cristallise en lameilles blanches, brillantes, très solubles, et non déliquescentes : il ne forme pas de sels acides.

Le sel de potasse, $\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{SO}_3^{\text{K}})^2 + 2 \text{ aq}$. cristallise en écailles ou petits prismes solubles dans 8 p. d'eau à 12°. Le sel de soude + 2 aq., forme des écailles brillantes ou quelquefois des prismes, solubles dans 8,8 p. d'eau à 16°, 5 (Armstrong et Wynne) ou 9 p. d'eau à 19° (Ewer et Pick).

Le sel de chaux, $\text{C}^{10}\text{H}^6(\text{SO}_3^{\text{Ca}})^2 + 3 \text{ aq}$. se présente en petits agrégats d'aiguilles, et se dépose en solutions concentrées sous forme de poudre qui exige

beaucoup d'eau pour se redissoudre : il en est de même du sel de baryte (+ 4 aq.).

Le sel de plomb, $C^{10}H^6(SO_3)^2Pb + 3$ aq. forme de petites touffes de fines aiguilles, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

L'acide nitrique engendre un dérivé nitré que la réduction transforme en acide α -naphthylamine disulfureux de Schöllkopf (brevet 40571).

Le perchlorure de phosphore transforme le sel de soude sec en chlorure, $C^{10}H^6(SO_3Cl)^2$, qui cristallise dans la benzine en petites aiguilles devenant opaques par la dessiccation, ou en petits prismes fusibles à 183°.

Acide 4-3. — En diazotant l'acide β -naphthylaminedisulfureux G et décomposant par l'alcool le dérivé diazoïque, procédé industriel breveté par la fabrique badoise (en instance, brevet 10437 de 1890), on le transformant en dérivé hydrazinique qu'on décompose par le sulfate de cuivre bouillant (procédé primitif d'Armstrong et Wynne), on obtient l'acide 4-3 disulfureux, dont le sel de potasse $C^{10}H^6(SO_3K)^2 + 2$ aq. cristallise en petits prismes très solubles dans l'eau; le sel de soude est également très soluble; le sel de baryte renferme 4 molécules d'eau et se présente en petits grains très solubles.

Avec le perchlorure de phosphore on obtient un chlorure très soluble dans la benzine et cristallisé en prismes ou aiguilles fusibles à 137°, qui, distillé avec le perchlorure de phosphore, se transforme en naphtaline dichlorée 0 fondant à 61°,5.

Le sel de soude fondu à 200-220° avec la soude caustique donne l'acide α -naphtolsulfureux 4-3 du même brevet, que la fusion à la potasse transforme en trioxynaphtaline fusible à 121° (Armstrong et Wynne), sublimable en écailles brillantes, très soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acétone, le sulfure de carbone, et ne donnant pas de coloration caractéristique par le perchlorure de fer.

Enfin l'acide 4-7 a été obtenu de la même manière par Armstrong et Wynne en partant de l'acide naphtylaminedisulfureux du brevet 44957 de Dahl. Son sel de potasse $C^{10}H^6(SO_3K)^2 +$ aq., forme des grains microscopiques très solubles dans l'eau. Le sulfochlorure correspondant cristallise dans la benzine en prismes très solubles dans ce dissolvant, dans le mélange de benzine et de ligroïne en touffes d'aiguilles irrégulières, dans l'acide acétique en belles lames brillantes : il fond à 122°,5 et par distillation avec le perchlorure de phosphore se transforme en dichloronaphtaline fusible à 62°,5.

Ajoutons que l'acide β -naphthylaminedisulfureux R, soumis au même traitement, a donné conformément à la théorie, l'acide $\alpha^1 - \alpha^3$ naphtalinedisulfureux d'avec un acide isomère engendré simultanément.

On mélange par petites portions 120⁴ de naphtaline finement moulue avec 480 à 500⁴ d'acide sulfurique fumant à 30 p. d'anhydride, en refroidissant; quand tout est dissous, on complète la réaction en chauffant un moment au bain-marie. On verse

Brevet allemand en instance E 2619, du 1^{er} novembre 1889, à EWER ET PICK, à Berlin. — Procédé pour séparer l'acide $\alpha^1 - \alpha^3$ naphtalinedisulfureux d'avec un acide isomère engendré simultanément.

On mélange par petites portions 120⁴ de naphtaline finement moulue avec 480 à 500⁴ d'acide sulfurique fumant à 30 p. d'anhydride, en refroidissant; quand tout est dissous, on complète la réaction en chauffant un moment au bain-marie. On verse

dans l'eau, on fait bouillir, on neutralise exactement par un lait de chaux et on filtre; on transforme en sels alcalins et on concentre à 28° B. Par le refroidissement, le sel de l'acide d'Armstrong cristallise en presque totalité et peut être purifié par cristallisation. L'eau mère renferme un sel alcalin isomérique, très soluble et incristallisante.

On peut aussi verser le produit de la sulfoconjugaison dans 3 à 4 p. d'eau; l'acide d'Armstrong se sépare en feuillets minces, tandis que l'isomère reste dissous.

Enfin, on peut verser le produit de la sulfoconjugaison dans une solution de sulfate ou de chlorure de sodium; le sel monosodique de l'acide d'Armstrong cristallise par le refroidissement.

Brevet allemand 48053, du 6 novembre 1888, à la FABRIQUE CHIMIQUE DE GRUNAU.

— Procédé de séparation de naphtalinedisulfites.

Le β -naphtalinedisulfite de chaux, une fois séparé, est à peu près insoluble à froid et à chaud dans une solution saturée de sel marin; le sel α est extrêmement peu soluble à froid, assez soluble à chaud. Enfin, le sel de chaux d'Armstrong est assez soluble à la température ordinaire et n'est précipité que peu à peu par un volume relativement assez petit de solution par le sel marin, tandis que les autres produits mélangés ne sont pas précipités à la température ordinaire.

Les acides sulfoconjugués obtenus par la méthode d'Ebert et Merz au moyen de 200^{es} de naphtaline et 1.000^{es} d'acide sulfurique anglais, sont transformés en sels de chaux dont la solution filtrée est évaporée au volume de 3^{es}. On y dissout 900^{es} de sel, on fait bouillir et on recueille le sel β insoluble; on laisse refroidir à 15° et on recueille le sel α qu'on exprime bien; ces sels sont transformés en sels de soude qui sont alors assez purs.

La solution peut être évaporée en enlevant au fur et à mesure le sel marin séparé et par refroidissement laisse déposer un peu de sel α et le sel d'Armstrong.

On peut aussi évaporer la solution salée brute à 1^{es}, filtrer chaud pour enlever le sel β séparé et un peu de sulfate de chaux, rajouter 200^{es} de sel, laisser refroidir, presser les cristaux et les reprendre par 7 à 10 fois leur poids de solution saturée de sel; on filtre à chaud; le sel β reste, la solution sera plusieurs fois à cette opération et finalement est évaporée pour régénérer le sel.

On peut aussi séparer ces acides en traitant au lieu des sels de chaux, ceux de baryte, de soude et de magnésie par le sel, ou de préférence pour ces deux derniers par le sulfate de soude.

Brevet allemand 45229, du 23 octobre 1887, à EWER et PICK. — Procédé de préparation d'un nouvel acide naphtalinedisulfureux et sa transformation en dioxynaphthaline.

L'acide β -naphthylsulfureux libre ou un de ses sels est traité au bain-marie par l'acide sulfurique fumant renfermant l'anhydride en proportion nécessaire pour former un disulfo; un excès ne nuit pas, ne donnant pas d'acide trisulfureux; on prend généralement 2 p. d'acide à 25 p. 100 d'anhydride pour 1 p. de sel de soude. La première substitution s'étant faite en β à haute température, la deuxième à une température inférieure se fait en α .

En traitant le produit par la moitié de son volume d'eau, la plus grande partie de l'acide ou du sel de soude acide se sépare à l'état cristallisé; mais en pratique il vaut mieux passer par les sels de chaux et de soude; ce dernier est très soluble et cristallise en aiguilles caractéristiques. Avec 4 à 5 p. d'alcali à 220-350°, il donne une nouvelle dioxynaphthaline α — β , fusible à 135°,5.

Brevet en instance B 11029, du 26 avril 1890, à H. BAUM, de Francfort. — Procédé de préparation de l'acide $\beta^1-\beta^4$ naphtalinedisulfureux.

Revendications. — 1^o Procédé de préparation de l'acide $\beta^1-\beta^4$ naphtalinedisulfureux, consistant soit à dissoudre dans l'acide sulfurique chauffé à 160-180°, un naphthylmonosulfite, soit à ajouter à l'acide β -naphthylsulfureux chauffé à 160-180° la quantité théorique de pyrosulfate.

2^e Procédé de séparation de l'acide $\beta^1-\beta^4$ de l'acide $\beta^1-\beta^3$ qui se forme en même temps en petite quantité, consistant à évaporer la solution des sels jusqu'à ce qu'elle renferme 40 p. 100 de sels secs, et à laisser cristalliser ; le sel $\beta^1-\beta^3$ se sépare, celui de l'acide $\beta^1-\beta^4$ reste dissous ; ou mieux, on reprend par 1 1/2 à 2 p. d'eau à 40° le mélange des sels desséchés et pulvérisés, et on filtre la solution du sel $\beta^1-\beta^4$.

Le brevet insiste encore sur le point de chauffer au delà de 160° pour former le moins possible de sel $\beta^1-\beta^3$; et il indique la transformation en sels de soude dont le $\beta^1-\beta^3$ est assez peu soluble et le $\beta^1-\beta^4$ est extrêmement soluble.

On connaît jusqu'ici six acides naphtalinedisulfureux sur 10 : voici le résumé de leurs caractères :

Tableau des acides naphtalinedisulfureux.

	ACIDE LIBRE	SEL DE SOUDE	DIOXYNAPHTALINE (P. de fusion).	CHLORURE SULFONIQUE (P. de fusion).	DICHLORO- NAPHTALINE (P. de fusion)
1-3, brevet B 10457.		très soluble.		137°	61°,5
1-5, γ d'Armstrong et Wynne ou δ . .	écaillles blanches très solubles.	+ 2 aq., écaillles.	aiguilles f. 258°.	183°	γ 107°
1-6, β d'Armstrong et Wynne ou γ . .	aiguilles, déliquescentes.	aiguilles + 7 aq.,	f. 133°,5 lamelles,	127°	γ 48°
1 - 7 d'Armstrong . .			158°	123°,5	0 62°,5
2-6, β d'Ebert et Merz	lamelles, déliquescentes.	petits prismes. + aq.,	lamelles, 215°	226°	ε 133°
2-7, α d'Ebert et Merz.	aiguilles, déliquescentes.	grandes aiguilles + 6 aq.,	lamelles, f. 186°.	157°	δ 114°

ADIDES NAPHTALINETRISULFUREUX

On n'en connaît qu'un qui a la constitution d'un acide 2-4-7 et qu'Armstrong et Wynne ont obtenu en traitant la naphtaline en poudre grossière par 3 1/2 à 4 fois son poids de chlorhydrine sulfurique : quand le dégagement de gaz chlorhydrique est terminé, on chauffe 1 heure à 150-155°, puis on verse dans l'eau, on sature de carbonate de plomb et on transforme en sel de soude.

On peut aussi chauffer le naphtalinedisulfite de potasse sec 1-6 ou 2-7, avec 1 1/2 p. de chlorhydrine sulfurique à 150-155° pendant 5 heures, le produit est coulé dans environ deux fois son volume d'eau, filtré après refroidissement et transformé en sel de soude.

Le sel de soude $C^{10}H^8(SO_3Na)^2 + 5$ aq., cristallise en agrégats de petites aiguilles extrêmement solubles dans l'eau : le sel de plomb forme une poudre fine très soluble dans l'eau.

Le sulfochlorure cristallise dans la benzine en petits prismes fusibles à 194°.

Brevet allemand 38281, du 2 septembre 1885, à O. GÜRKER ET CH. RUDOLPH, à Hochst. — Procédé de préparation d'un acide naphtalinetrisulfureux et sa transformation en acide naphtoldisulfureux.

Par exemple, 1 p. de naphtaline est incorporée peu à peu à 8 p. d'acide sulfurique fumant à 24 p. 100 d'anhydride, et le mélange chauffé encore quelques heures à 180°; ou bien on l'incorpore à 6 p. d'acide à 40 p. 100 d'anhydride en chauffant d'abord au-dessous de 80°, puis terminant au bain-marie. On sature par la chaux et on transforme en sel de soude. Ce dernier peut être employé tel quel ou purifié par cristallisations fractionnées dans l'eau ou par épuisement à l'alcool à 80 p. 100. Les sels de soude, de potasse, de chaux, de strontiane, de baryte, de magnésie, sont très solubles dans l'eau. On peut remplacer la naphtaline par ses dérivés mono et disulfureux et l'acide sulfurique fumant par la chlorhydrine sulfurique, ou des mélanges d'acide sulfurique et de bisulfates ou d'acide métaphosphorique. En fondant ce sel de soude avec 1/2 p. de soude et autant d'eau à 170-180°, pendant quelques heures, on obtient un mélange d'acides naphtoldisulfureux utilisable pour la fabrication des couleurs.

Nota. — Ce brevet a été également pris en Angleterre sous le n° 15716, de 1885; l'acide obtenu est un mélange d'au moins deux acides, dont le plus abondant, probablement l'acide précédent 2-4-7 ou 1-3-6, et l'autre un dérivé de l'acide 2-6 naphtalinidisulfureux.

ACIDE NAPHTALINETRASULFUREUX

Senhofer en a obtenu un en chauffant à 200° pendant 3 à 4 heures la naphtaline avec l'acide sulfurique concentré et l'anhydride phosphorique, dissolvant dans l'eau et saturant par le carbonate de baryte, le sel barytique est évaporé à une température qui ne doit pas dépasser 30 à 35°, tant qu'il se dépose des prismes; l'eau mère renferme un isomère. On peut aussi effectuer la séparation par les sels de cuivre, les moins solubles, en prismes, correspondant au sel de baryte prismatique.

L'acide libre, isolé de son sel barytique, cristallise en prismes à 4 molécules d'eau ne se dégageant pas encore à 100° et est très soluble dans l'eau. Le sel de potasse $C^{10}H^4(SO_3K)^4 + 2$ aq. se présente en houppes de petites aiguilles très solubles; le sel de soude, $C^{10}H^4(SO_3Na)^4 + 10$ aq. forme des prismes efflorescents. Le sel de baryte cristallise en prismes à 7, 10, 13 ou 15 molécules d'eau, suivant la température de sa formation. Le sel de cuivre,



cristallise en prismes bleus très solubles dans l'eau chaude.

L'autre isomère n'a pas été obtenu pur.

Voyez aussi le brevet 40893, page 633.

ACIDES NITRONAPHTALINESULFUREUX

On en connaît cinq.

En faisant chauffer l' α -nitronaphtaline avec 2 parties d'acide sulfurique à 66° et 1 partie d'acide sulfurique fumant, pendant 10 heures à 100°, et coulant dans l'eau, on a un acide 1-5 peu soluble; en saturant par la chaux et évaporant, les sels 1-5 et 1-6 cristallisent; les eaux-mères renferment les sels 1-6 et 1-7, on les sépare en les transformant en sulfochlorures.

Acide 2 ou 1-5. — Il a été étudié par Clève (1) et préparé par l'action de l'acide

(1) Bull. Soc. chim., 1875, t. II, p. 506.

sulfurique sur l' α -nitronaphtaline. Armstrong l'a aussi obtenu avec la chlorhydrine sulfurique. Clève l'a également isolé dans l'action de l'acide nitrique sur l'acide α -naphthylsulfureux, à côté des isomères 1-4 et 1-8.

Pour le préparer, on chauffe au bain-marie 1 p. de nitronaphtaline avec 2 p. d'acide sulfurique concentré et 1 p. d'acide sulfurique fumant à 80 p. 100 d'anhydride. En grand on opère sur 20^{kg} de nitronaphtaline, 35^{kg} acide à 66° et 25^{kg} d'acide fumant à 24 p. 100 d'anhydride; après refroidissement on dilue la masse de son poids de glace, et on essore l'acide.

Par une autre méthode, on refroidit avec de la glace 260^{gr} d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride; on ajoute la quantité théorique de sel marin fondu et pulvérisé nécessaire pour transformer l'anhydride en chlorhydrine sulfurique, puis on incorpore 100^{gr} d' α -nitronaphtaline en remuant et on chauffe 12 heures au bain-marie jusqu'à ce qu'une tâche ne donne plus de précipité par l'eau. En traitant le produit par très peu d'eau, l'acide, peu soluble dans l'acide sulfurique faible, cristallise.

Il forme des aiguilles jaune pâle de saveur amère, renfermant 4 molécules d'eau, dont deux se dégagent sur l'acide sulfurique; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu dans l'acide sulfurique dilué. L'amalgame de sodium le transforme en α -naphthylamine et acide sulfurique.

Son sel de potasse cristallise en tables hexagonales avec 1 molécule d'eau et se dissout à 15° dans 47 p. d'eau; le sel de soude forme des tables assez solubles à 1/2 molécule d'eau. Le sel de chaux forme des aiguilles qui renferment 2 molécules d'eau; il se dissout beaucoup mieux à chaud qu'à froid dans l'eau. Le sel de baryte cristallise avec 3 aq. L'éther éthylique fond à 202°.

Acide β ou 1-6. — Il se forme avec les acides γ et 0 dans l'action de l'acide nitrique sur l'acide β -naphthylsulfureux; on le sépare par les sels de baryte, ceux de l'acide β se déposant d'abord, puis en transformant les sels de l'eau mère en sulfochlorure que l'on fait cristalliser dans le sulfure de carbone ou l'acide acétique, le chlorure 0 est moins soluble.

L'acide β forme des aiguilles assez solubles; le sel de potasse est anhydre et peu soluble; celui de soude cristallise en lamelles à 3 aq. assez solubles; le sel de chaux, en lamelles à une molécule d'eau assez solubles; le sel de baryte forme des aiguilles à une molécule d'eau, solubles dans 782 p. d'eau à 22°.

Le chlorure de l'acide β fond à 125°, l'amide à 180°.

Acide γ ou 1-3. — Le chlorure fond à 139°, et forme des aiguilles jaune-pâle peu solubles dans l'acide acétique, l'amide fond à 225°. Son sel de potasse cristallise en aiguilles fines peu solubles dans l'eau, le sel de soude en aiguilles assez solubles, le sel de baryte en petites aiguilles jaune-pâle à 3 molécules d'eau (1).

Acide 0 ou 1-7. — Le chlorure fond à 169°, l'amide à 216°.

Ce même acide 0 se forme avec l'acide α et β dans la sulfoconjugaison de l' α -nitronaphtaline, comme il a été dit plus haut. Il cristallise en petites aiguilles très solubles. Le sel de potasse forme des aiguilles à 1 1/2 molécule d'eau, très solubles dans l'eau froide ou chaude; les sels de soude et de chaux, des aiguilles

(1) En répétant ces expériences, Armstrong et Wynne n'ont obtenu que les acides β et 0.

très solubles ; le sel de baryte cristallise en aiguilles à $34\frac{1}{2}$ aq., et anhydre se dissout dans 377 p. d'eau à 17° ou 9,1 p. d'eau bouillante.

Acide 4-4. — Il se produit avec les acides 4-8 et 4-5 dans la nitration de l' α -naphthylsulfite de soude et forme des cristaux jaunes solubles ; le sel de potasse cristallise en aiguilles argentées anhydres, peu solubles dans l'eau froide ; le sel de soude, en aiguilles à une molécule d'eau très solubles ; le sel de baryte, en aiguilles à une molécule d'eau solubles dans 33 p. d'eau bouillante et 66 p. d'eau froide ; le sel de chaux, à deux molécules d'eau, forme des lamelles argentées solubles dans 37 p. d'eau à 17° et dans 16 p. d'eau à 100° . Le sulfochlorure cristallise dans la benzine en larges prismes jaunes, fondant à 99°.

Acide 4-8. — Il n'a pas été décrit : par réduction, il fournit l'acide naphtylaminesulfureux Schöllkopf (brevet 40571).

ACIDES NITRONAPHTALINEDISULFUREUX

Acide 4-3-8. — Il se forme, en nitrant l'acide naphtaline disulfureux 4-6, ou bien en sulfoconjuguant l'acide β -naphthylsulfureux par $2\frac{1}{2}$ à 3 p. d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride au bain-marie, refroidissant à $10-15^\circ$ et ajoutant 45 p. 100 du poids de naphtaline, d'acide nitrique de densité 1,4, en empêchant la température de monter au delà de $20-25^\circ$; au bout de 2 heures, on coule dans 5 à 10 volumes d'eau, on sature partiellement par un lait de chaux, on filtre (Ewer et Pick, brevet allemand 52724, du 16 septembre 1888).

On l'obtient mélangé à l'acide 4-4-8 dans le brevet 45776 (p. 615).

Son sel de potasse cristallise en fines aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau, insolubles dans la potasse faible : le sel de soude est plus soluble.

Par réduction, il fournit l'acide α -naphtylamine- α -disulfureux.

Acide 4-4-8. — Vozez les brevets 40371, p. 591, et 45776, p. 615.

Acide 4-3-6, α d'Alén. — On obtient son sulfochlorure en nitrant, à la température ordinaire, le chlorure naphtalinedisulfureux 2-7, faisant cristalliser dans la benzine et décomposant par l'eau à 150° . L'acide cristallise en petites aiguilles ; le sel de potasse $C^{10}H^5(AzO^2)(SO^3K)^2 + 3$ aq. et le sel de soude, à 6 aq., sont assez solubles ; le sel de baryte $C^{10}H^5AzS^2O^8Ba + 5$ aq. est peu soluble. Le sulfochlorure fond à $140-141^\circ$.

Acide 4-3-7, β d'Alén. — On l'obtient comme le précédent, en nitrant le sulfochlorure 2-6. Le sel de potasse cristallise en aiguilles anhydres peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud ; le sel de baryte forme de petites tables à 2 aq., peu solubles dans l'eau chaude. Le sulfochlorure fond à $190-192^\circ$.

Ajoutons que la maison E. Tcr Meer et C^o, à Uerdingen, a breveté (10797 du 18 mars 1880) un acide α -nitronaphtaline-disulfureux, obtenu en introduisant peu à peu 1 p. de nitronaphtaline dans 4 p. d'acide sulfurique fumant à 80 p. 100 d'anhydride et chauffant une heure et demie à $100-120^\circ$.

ACIDES NAPHTYLAMINESULFUREUX

En tâchant de débrouiller la constitution des divers isomères, d'après les travaux d'Armstrong, d'Erdmann et de Witt, et en nous aidant des tableaux de Nölting

et Reverdin et de Schulze, nous ferons remarquer que, des deux chiffres de position, le premier s'appliquera au groupe AzH^2 et le second au groupe SO_3H .

Acide naphtionique ou 4-4. — Piria l'a obtenu en faisant bouillir la solution de 1 p. d' α -nitronaphtaline dans 5 p. d'alcool avec 5 p. d'une solution de sulfite d'ammoniaque de densité 1,24 pendant 8 heures; il faut de temps en temps ajouter un peu de carbonate d'ammoniaque pour saturer l'acide. Par refroidissement, il se forme deux couches, la couché supérieure est évaporée à consistance sirupeuse et laisse cristalliser un sel jaune, le thionaplitamate d'ammoniaque que les acides décomposent en naphtylamine et acide sulfurique et auquel convient peut-être la formule $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{.AzH}_2\text{.SO}_3\text{.AzH}^2$. Les eaux mères renferment le naphtionate dont on retire l'acide par addition d'acide chlorhydrique.

Il est plus simple de traiter l' α -naphtylamine par 4 à 5 p. d'acide sulfurique concentré, à 100-110° ou 3 p. d'acide à 130°, ou de chauffer son sulfate à 180-200° (brevet anglais 2237 de 1883).

L'acide naphtionique est à peine soluble dans l'alcool et dans l'eau froide (1/4000^e), assez soluble dans l'eau chaude dont il cristallise en aiguilles blanches avec 1/2 molécule d'eau; sa solution manifeste une fluorescence bleue. L'acide nitrique le transforme en dinitronaphthol.

Son sel de soude cristallise en grandes tables incolores ou rose pâle renfermant 4 molécules d'eau dont 3 1/2 se dégagent à 80°, ses solutions ont une fluorescence bleue intense. Il se combine à l'aldéhyde benzoïque en solution dans l'alcool faible en donnant des cristaux de benzalnaphtylamine-sulfite de soude $\text{C}^8\text{H}^5\text{.CH} = \text{Az.C}^6\text{H}^5\text{SO}_3\text{Na} + \text{aq.}$, peu soluble dans l'eau froide, décomposé par l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool chaud. La solution de naphtionate de soude donne les réactions suivantes : nitrate d'argent, précipité cristallin de naphtionate d'argent; chlorure d'or, précipité pourpre de métal; chlorure de platine, précipité jaune; chlorure mercurique, précipité blanc soluble à chaud; sulfate de cuivre, précipité blanc cristallin; perchlorure de fer, précipité gélatincux, à chaud liquide brun foncé.

Les sels de chaux (+ 8 aq.), de magnésie et de baryte (8 aq.), sont solubles.

Le sel de potasse forme des lamelles anhydres.

Acide 2-8 ou α , ou de la fabrique badoise. Ia de Dahl, I de Forsling. — Son mode de préparation est indiqué dans les brevets 20760 et 29084 qui suivent.

On le prépare, d'après le brevet 20760, en traitant la β -naphtylamine par l'acide sulfurique concentré, ou bien en chauffant l'acide β -naphtolsulfureux correspondant, acide crocique, avec l'ammoniaque.

L'acide forme des prismes courts et épais solubles dans 1000 p. d'eau à 15° et 200 p. d'eau bouillante. Les sels ont en solution une fluorescence bleue; le sel de potasse cristallise en tables à 1/2 molécule d'eau; le sel ammoniacal, en prismes très solubles; le sel de soude, lamelles ou prismes anhydres, se dissout dans 120 p. d'alcool à 90° bouillant; le sel de chaux, tables à 6 aq., se dissout dans 11 p. d'eau froide; le sel de magnésie, à 3 aq. 1/2, est très soluble; le sel de baryte forme des prismes à 4 molécules d'eau, solubles dans 23 p. d'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante; les sels de cuivre et d'argent sont incristallisables.

Par l'acide nitreux il donne un dérivé diazoïque peu soluble que l'ébullition convertit en acide naphtolsulfureux de Bayer.

Il ne se combine pas aux dérivés diazoïques, par exemple au chlorure de tétrazodiphényle, et se transforme en dérivés diazoamidés jaunes solubles.

Acide 1-2. — Il est décrit dans le brevet 56563, qui se trouve page 566. 100 p. d'eau dissolvant 2 p. de son sel de soude à 15° et 8 p. à 100°; la solution a une fluorescence rougeâtre faible.

L'acide sulfurique le transforme à haute température en acide 2 (2-7).

Acide S de Schöllkopf et C^e ou 1-8. — En nitrant l'acide naphtylsulfureux on obtient un mélange de deux acides nitrés qu'on réduit; on transforme les acides amidés cu sel de soude, dont l'un est peu soluble et peut ainsi se séparer, c'est celui qui correspond à l'acide en question.

Le brevet 40571 qui renferme ces détails s'occupe ensuite de sa transformation en acide naphtoldisulfureux.

Erdmann a décrit l'acide naphtylamine sulfureux 1-8, extrait du produit industriel précédent; pour cela, 400^{er} de sel de soude commercial sont traités à plusieurs reprises par l'eau avec introduction directe de vapeur jusqu'à dissolution (il faut environ 75 litres d'eau); la solution chaude filtrée est précipitée par l'acide chlorhydrique, et, par refroidissement, il se forme un précipité cristallin qu'on recueille dans des chausses de flanelle; on le lave à l'eau froide, on le dissout dans 200 litres d'eau chauffée par un jet de vapeur, on décoloré avec un peu de noir et on filtre dans des chausses. Par refroidissement, l'acide cristallise en petits prismes grisâtres; le rendement est d'environ 180^{er}; pour utiliser les eaux mères, on ajoute un excès de nitrite de soude et on porte à l'ébullition par un jet de vapeur; il se sépare l'anhydride naphtolsulfureux 1-8, auquel Erdmann donne le nom de naphtosultone.

L'acide ainsi obtenu est pur, sauf des traces de fer qu'on ne peut éliminer que par des cristallisations répétées. Il cristallise en aiguilles anhydres blanches et se dissout dans 4.800 p. d'eau à 21° et 238 p. d'eau bouillante. Il est plus soluble s'il est mélangé d'acide 1-3. Sa solution donne avec le perchlorure de fer une belle coloration violette, détruite par l'acide chlorhydrique; par le chlorure d'or, une solution rouge, puis violette.

Cet acide réagit fortement sur le papier de tournesol et décompose les carbonates; ces sels sont bien cristallisés et présentent les réactions suivantes :

Perchlorure de fer. — Précipité blanc floconneux; en excès, coloration violette, puis noire.

Chlorure d'aluminium. — Précipité blanc floconneux abondant.

Acétate de plomb. — Précipité blanc amorphe que la chaleur rend dense et cristallin; le sulfate de cadmium se comporte de même.

Chlorure de zinc. — Après quelque temps, séparation de croûtes cristallines blanches.

Sulfate de cuivre. — Précipité dense, rouge, floconneux.

Nitrate d'argent. — Précipité blanc cristallin; à l'ébullition, réduction.

Chlorure de platine. — Précipité jaune clair.

Chlorure d'or. — Coloration rouge foncé, à l'ébullition devient orange en perdant sa limpideur. En solution très diluée, comme avec l'acide.

Les sels de magnésie, de chaux, de protoxyde de fer ou de cobalt ne donnent rien.

L'acide chlorhydrique engendre, au bout d'un moment, un précipité cristallin d'acide.

Les sels de sonde et de potasse sont anhydres; un litre d'eau dissout à 24°, 41^o,3 de sel de soude et à 19°, 35^o,6 de sel de potasse; à l'ébullition, 26^o,7 de sel de soude et 149^o de sel de potasse.

Cet acide ne se combine pas aux aldéhydes.

Avec le tétrazodiphényle il donne une couleur insoluble dans les carbonates alcalins.

Acide γ-naphthylaminesulfureux de Clève, 4-3. — On l'obtient par la réduction de l'acide nitré correspondant. Il forme des aiguilles peu solubles.

Les sels de potasse et d'ammoniaque sont très solubles.

Le sel de soude est anhydre et forme des lamelles très solubles.

Le sel de chaux est extrêmement soluble et cristallise en aiguilles de sa solution sirupeuse.

Le sel de baryte cristallise en lamelles à une molécule d'eau, très solubles.

Le sel de plomb forme des prismes très brillants.

Le sel d'argent se dépose en aiguilles microscopiques à une molécule d'eau.

Acide θ ou δ-naphthylaminesulfureux de Clève, 4-7. — Il se forme également par la réduction de l'acide nitré correspondant et cristallise en lamelles avec une molécule d'eau.

Les sels de potasse et d'ammoniaque sont très solubles.

Le sel de soude cristallise en aiguilles à 1/2 molécule d'eau, très solubles.

Le sel de chaux s'obtient ordinairement en masse cristalline confuse à dix molécules d'eau, se colorant rapidement à l'air et très soluble; le sel de magnésie lui ressemble.

Le sel de baryte cristallise en aiguilles très peu solubles.

Le sel de zinc est le plus caractéristique; il est assez peu soluble et forme des aiguilles jaunes brillantes, non efflorescentes, à 4 molécules d'eau qui se dégagent à 100-110°.

Le sel d'argent est cristallin, insoluble et instable.

Le sel de plomb se colore rapidement à l'air en solution.

Il paraît identique avec un acide breveté par Hirsch (n° provisoire II 7291) qui s'obtient en chauffant l' α -naphthylamine avec 5 p. d'acide sulfurique concentré à 125-130° pendant 8 à 9 heures.

Son dérivé dinitré donne un sel de potasse très soluble.

Acide β de Clève ou 4-6. — Il se forme par réduction de l'acide β -nitronaphthylsulfureux au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, et se précipite par l'acide chlorhydrique; il cristallise soit en tables rhombiques minces et anhydres, soit en aiguilles minces renfermant deux molécules d'eau; à l'air humide, il se colore en rouge violacé. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à l'ébullition; l'acide chlorhydrique à 200° ne l'attaque pas. Il décompose les carbonates et donne des sels bien cristallisés se colorant à l'air même à l'état dissous. Le sel de potasse $C^{10}H^6(AzH^2)SO^3K + aq.$ est très soluble et perd son eau dans l'air sec. Le sel de soude cristallise en tables minces avec quatre

molécules d'eau qu'elles perdent dans l'air sec, et est très soluble; le sel de chaux à 7 molécules d'eau est efflorescent, le sel de baryte ($C^{10}H^8AzSO_3$)² Ba + aq. est assez peu soluble; le sel de magnésie cristallise en rhomboèdres jaunâtres très brillants qui renferment dix molécules d'eau, dont six se dégagent dans l'air sec et le reste à 100°.

Acide de Laurent, α de Clère ou 1-5.— On l'obtient en faisant bouillir l'acide α-nitronaphtylsulfureux correspondant avec du sulfhydrate d'ammoniaque et décomposant par un acide; on essore le précipité et on le purifie par dissolution dans l'ammoniaque, puis séparation par l'acide chlorhydrique. Il se forme aussi en sulfoconjuguant l'α-acétonaphthalide (voyez brevet 42874).

L'acide forme une poudre blanche composée d'aiguilles microscopiques; il se colore à l'air à l'état humide. Ses sels sont bien cristallisés et en général très solubles; leurs solutions ont une fluorescence verdâtre moins prononcée que celles des naphthionates; à l'état humide, ils se colorent plus ou moins en rouge à l'air. Avec le tétrazodiphényle, ils donnent une couleur insoluble: avec le tétrazodierésyle la benzopurpurine 6B.

Le sel de soude se combine en solution alcoolique avec l'aldéhyde benzoïque en donnant des cristaux de la formule $C^{17}H^{12}AzSO_3Na$, 2 aq. très solubles dans l'eau froide et décomposés à l'ébullition.

Le sel de potasse $C^{10}H^8AzSO_3K$ + aq. cristallise en aiguilles radiées très solubles, anhydres à 100°. Le sel de soude renferme également 1 molécule d'eau qui ne se dégage qu'à 140°. Le sel d'argent est amorphe, soluble dans l'eau et se décompose même à l'obscurité. Le sel de baryte ($C^{10}H^8AzSO_3$)² Ba + 6 aq. cristallise en petits prismes devenant anhydres à 100° ou dans l'air sec; le sel de chaux renferme 9 molécules d'eau, le sel de plomb 4, celui de magnésie 8, qui se dégagent dans l'air sec.

Le mélange des solutions de son sel de soude avec les sels de cuivre donne lieu à une coloration violacée intense avec fluorescence très prononcée; il se dépose en même temps des aiguilles brillantes souillées de matières amorphes.

Fondu avec la soude, il donne l'amidonaphtol 1-5 (brevet 49448).

Erdmann a identifié cet acide avec l'acide naphtalidinesulfureux ou de Witt.

Pour le préparer on introduit peu à peu du chlorhydrate d'α-naphtylamine bien sec et pulvérisé dans de l'acide sulfurique à 20-25 p. 100 d'anhydride, en proportion un peu moindre de la quantité théorique. On verse ensuite le produit sur de la glace concassée, le nouvel acide se dépose en masse gélatinuse, on le filtre, on le lave et on le transforme en sel de chaux, puis de soude. La solution de ce dernier est évaporée à consistance sirupeuse; le sel qui se sépare est pressé, dissous dans l'alcool, la solution filtrée et l'alcool distillé; ce résidu est révélé à cristalliser dans un peu d'eau et fournit le sel de soude pur en lamelles blanches; on les essore et on les séche dans le vide, on peut en retirer l'acide par précipitation au moyen des acides minéraux.

L'acide libre est assez soluble dans l'eau chaude et dans 940 p. seulement d'eau à 45°; il cristallise en amas floconneux et casseux formés d'aiguilles microscopiques. Les sels sont assez solubles; le sel de soude renferme probablement 5 molécules d'eau et se colore à l'air humide.

Cet acide forme également l'acide L de Schöllkopf, dont le sel de soude est facilement soluble (brevet 40571).

Acide β -naphthylamine- γ -sulfureux, D ou 3 de Dahl ou II de Forsling, 2-5. — Il est décrit dans les brevets 29084, 32274 et 32276.

L'acide cristallise en lamelles nacrées ou en longues aiguilles fines, anhydres, solubles dans 590 p. d'eau à 45° (1.300 p., d'après Forsling) et dans 260 p. d'eau bouillante, insolubles dans l'alcool.

Le sel de soude (+ 5 aq.) est très soluble dans l'eau, il se dissout dans 10 p. d'alcool à 95° bouillant : ses solutions manifestent une fluorescence bleu verdâtre. L'acide azoteux le transforme en acide β -naphtol- β -sulfurcux, ou acide de Dahl. Il se combine au tétrazodiphényle et au tétrazodicrésyle en donnant des couleurs rouge brun sans valeur.

Les sels de potasse (+ aq.) et d'ammoniaque sont très solubles dans l'eau. Le sel de baryte forme des agrégats de cristaux à 2 molécules 1/2 d'eau, très solubles. Le sel de chaux cristallise en aiguilles à 11 aq. et se dissout dans 11 p. d'eau froide; le sel de magnésie renferme 8 molécules d'eau.

Le sel d'argent est cristallisé; celui de cuivre est incristallisable.

Acide β -naphthylamine- δ -sulfureux, E ou F, ou 2-7. — Il se forme par la β -naphthylamine et l'acide sulfurique à 170-180° (brevet 39925, du 5 avril 1886, de Bayer et C°), ou en chauffant l'acide de la Badische ou γ de Dahl avec l'acide sulfurique; enfin on l'obtient en chauffant avec l'ammoniaque l'acide β -naphtolsulfureux F de Cassella (brevets 43740, du 22 septembre 1886, et 45221, du 4 juin 1887). L'acide ne se dissout que dans 350 p. d'eau bouillante. Le sel de baryte cristallise en aiguilles à 5 aq.

On le prépare d'après Bayer et Duisberg (1) en introduisant une partie de sulfate de β -naphthylamine dans 3 à 4 p. d'acide sulfurique à 66°, chauffé à 160-170° pendant 1 heure (chiffres du brevet), ou mieux dans 4 à 5 p. d'acide sulfurique à 66° B. chauffé à 130°, qu'on maintient pendant une heure et demie. On verse la liqueur chaude sur de la glace, on laisse reposer, on filtre et on épue le résidu par l'eau bouillante. Les acides isomères restent en majeure partie insolubles, l'acide E se redissout; après avoir répété ce traitement on transforme l'acide en sel de baryte ou de soude qu'on fait cristalliser et dont on extrait l'acide par un acide minéral.

Si au lieu de sulfate on employait la base libre, il se formerait de l'acide sulfureux et des produits de décomposition.

On peut aussi obtenir cet acide en chauffant 1 heure 1/2 à 150-160° la β -acéto-naphthalide avec 6 p. d'acide sulfurique à 66°, diluant et faisant bouillir pour dégager l'acide acétique (Kinzelberger).

On le sépare facilement de l'acide 2-6 ou de Bronner, en traitant le sel de soude en liqueur diluée et chaude par un acide, l'acide 2-6 se précipite; on filtre à chaud et l'acide 2-7 cristallise par refroidissement.

Les sels offrent en dissolution une fluorescence violet-rouge.

(1) *Berichte*, XX, 1428, brevets 41503, du 17 décembre 1886, 42272, du 1^{er} janvier 1887, et 42273, du 21 janvier 1887, additions au brevet 39925.

L'acide libre est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude ($1/200^\circ$), et cristallise en petites aiguilles renfermant 1 molécule d'eau qui, par une longue ébullition, se transforment en cristaux anhydres encore moins solubles que l'acide hydraté.

Le sel de chaux cristallise avec 6 molécules d'eau en lamelles à fluorescence violette : $4^{1/2}$ d'eau à la température ordinaire en dissout $3^{1/2},8$.

Le sel de baryte se dissout dans 400 p. d'eau froide ; il est assez soluble dans l'eau chaude et cristallise en petites lamelles groupées à $4\frac{1}{2}$ ou 5 molécules d'eau. La solution traitée à chaud par le sulfate de magnésie laisse cristalliser des aiguilles blanches à fluorescence bleue de sel de magnésie, à 1 molécule d'eau qui se dégage à $100-110^\circ$.

Le sel de soude se dissout dans 70 p. d'eau froide, il est assez soluble dans l'eau chaude et cristallise en petites aiguilles blanches à 4 molécules d'eau, qui se dégagent dans l'air sec ; il se dissout assez bien dans l'alcool à 90° bouillant, dont il cristallise en lamelles brillantes à fluorescence violette.

Le sel de potasse se dissout dans 40 p. d'eau froide et cristallise en aiguilles.

En résumé, cet acide se distingue de l'acide α par la solubilité de son sel de soude dans l'alcool, de l'acide β par la solubilité de l'acide libre dans l'eau bouillante, de l'acide γ par le peu de solubilité de son sel de baryte (voyez en outre les brevets 44248 et 44249).

On peut l'obtenir en transformant les acides β -naphthylamine- α ou β -sulfureux par l'acide sulfurique à 160° .

En chauffant quelques heures à $100-110^\circ$ sous pression le sel de soude avec du chlorure, bromure ou iodure de méthyle ou d'éthyle, on obtient des acides substitués peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, et qui avec le tétrazodiphényle donnent des couleurs plus bleues (Bayer et C°, brevets allemands 44506, du 24 décembre 1886, 41761, du 21 décembre 1886, 43024, 43196).

Acide β -naphthylamine- β -sulfureux ou II de Dahl, acide de Bronner, ou 2-6. — Il se forme en chauffant avec l'ammoniaque l'acide β -naphtholsulfureux de Schaeffer, ou en chauffant à 200° le sulfate de β -naphthylamine ; enfin il se produit en chauffant la naphthylamine avec l'acide sulfurique concentré ou fumant (brevet Dahl) : il est contenu dans l'acide de la fabrique badoise (brevet 20760).

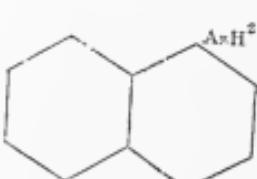
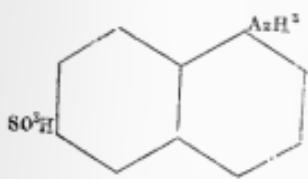
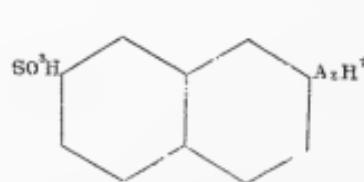
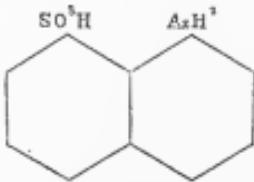
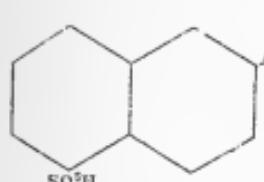
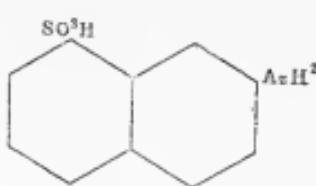
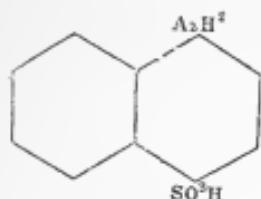
L'acide libre cristallise en lamelles soyeuses renfermant 4 molécules d'eau, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 630 p. d'eau bouillante.

Les sels offrent en solution une fluorescence bleue. Le sel de potasse + aq., se dissout dans 40 à 43 p. d'eau froide et est très soluble dans l'eau chaude. Le sel de soude forme des aiguilles à 2 aq., solubles dans 40 p. d'eau froide. Le sel ammoniacal forme des tables à 1 aq., à fluorescence violette. Le sel de baryte, + aq., est en aiguilles solubles dans 450 p. d'eau froide et 550 p. d'eau à 0° . Le sel de plomb + 2 aq., se dissout dans 670 p. d'eau à 1° . Le sel de cuivre, + 4 aq., est peu soluble.

Par l'acide nitreux, il se convertit en acide de Schaeffer.

Il se combine au tétrazodiphényle en donnant une couleur insoluble, et au tétrazodicrésyle en donnant la benzopurpurine B.

Un tableau de la constitution de ces acides ne sera sans doute pas inutile :



BREVETS SUR LES ACIDES α -NAPHTYLAMINESULFUREUX

Brevet allemand n° 42874, du 30 juin 1887, à EWER ET PICK. — Procédé de préparation d'un dérivé monosulfureux de l'acétonaphtalide et sa transformation en acide α -naphthylaminemonosulfureux.

On introduit 1 p. d'acéo α -naphtalide pulvérisée dans 3 à 4 p. d'acide sulfurique fumant à 20-25 p. 100 d'anhydride, en refroidissant au besoin pour combattre le léger échauffement produit ; lorsque tout est dissous, la combinaison est complète. Pour obtenir cet acide sulfoconjugué, on traite par l'eau et on transforme en sel de chaux, de baryte ou de plomb ; ces sels ne sont pas stables et se décomposent par la concentration de leur solution à chaud.

Pour obtenir directement l'acide naphtylaminesulfureux, on verse le produit de la sulfoconjugaison dans 3 à 4 p. d'eau et on fait bouillir quelques heures : la plus grande partie de l'acide se sépare cristallisée ; on la purifie par recristallisation. Le restant se retire par le traitement des eaux mères à la chaux.

Ce nouvel acide cristallise dans l'eau en aiguilles fines, blanches, se colorant peu à l'air. Le tableau suivant énumère ses réactions comparées à celles de ses isomères.

	ACIDE NAPHTIONIQUE	ACIDE DE CLÈVE	ACIDE DE WITT	NOUVEL ACIDE
État	aiguilles, + H ² O.	aiguilles, + H ² O.	flocons anhydres.	aiguilles anhydres.
Solution dans l'eau à 15° . . .	4.000-4.500	?	940	463
Dérivé heuzylidénique	lamelles jaunes.	?	aiguilles.	aiguilles.
— diazoïque avec β naphtol.	rocecelline.	?	plus bleu que la rocecelline.	plus jaune que la rocecelline.
Fluorescence des solutions . .	bleu rougeâtre.	vert.	comme l'acide naphtionique, mais plus faible.	verdâtre, à peine visible.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation d'un dérivé acétylé monosulfureux conjugué de l'α-naphtylamine en traitant l'α-acétonaphthalide par l'acide sulfurique fumant;

2^e Transformation de l'acide acétylé et sulfureux conjugué en acide α-naphtylamine-sulfureux, en le chauffant avec les acides ou les alcalis. (C'est l'acide 1-5.)

Brevet allemand 56563, du 20 janvier 1890, et brevet français 205190 du 22 avril 1890 à la FABRIQUE CHIMIQUE DE GRUNAU. — Procédé pour préparer un acide monosulfureux et un acide disulfureux de l'α-naphtylamine.

L'acide monosulfureux se prépare en chauffant le naphtionate de soude dans une chaudière à agitateurs et de préférence au sein d'un gaz inerte, à 220-240°, jusqu'à ce qu'une tâte, dissoute dans l'eau, soit peu soluble et que la solution n'offre plus de fluorescence violette. Le produit se dissout dans l'eau bouillante. (C'est l'acide 1-2.)

Pour faire l'acide disulfureux, on traite à froid le nouvel acide précédent par 4 à 10 p. d'acide sulfurique fumant, ou par la chlorhydrine sulfurique; après quelque temps, le tout se prend en masse.

Ce nouvel acide est assez soluble dans l'eau, peu soluble dans les acides dilués et insoluble dans les acides minéraux concentrés. (Il est sans doute 1-2-5.)

Les sels monoalcalins sont très peu solubles dans l'eau, et leur solution a une fluorescence bleu verdâtre caractéristique.

Le sel disodique est très soluble et fondu à 230-260° avec la lessive de soude fournit un acide amidonaphtholsulfureux peu soluble.

Chaudé à 160° avec l'acide sulfurique dilué, le nouvel acide disulfureux perd un groupe SO³H et se transforme en acide de Laurent (1-5).

Son dérivé diazoïque est assez soluble, mais il donne un sel de soude assez peu soluble; bouilli avec de l'eau, il donne un nouvel acide naphtoldisulfureux.

BREVETS SUR LES ACIDES β-NAPHTYLAMINESULFUREUX

Extrait du brevet allemand 20760, du 17 novembre 1881, à la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — En traitant la β-naphtylamine à chaud par l'acide sulfurique concentré ou fumant, on obtient deux acides monosulfureux isomères en proportion variable, qui se distinguent par leur différente solubilité dans l'eau. L'acide le plus soluble se forme surtout avec l'acide fumant et au bain-marie.

Par l'action plus modérée d'un acide sulfurique à 96-97 p. 100 de monohydrate vers 100°-105°, on obtient presque uniquement la modification peu soluble.

Par exemple, pour préparer celle-ci, on introduit peu à peu, en remuant, 20% de β-naphtylamine finement pulvérisée, ou la quantité équivalente de sulfate, dans 60% d'acide sulfurique à 96-97 p. 100 de monohydrate, et on chauffe 6 heures à 100°-105° en agitant la masse. On verse le contenu de la chaudière dans 250 litres d'eau froide et au bout de vingt-quatre heures de repos on recueille l'acide peu soluble qu'on presse. L'eau mère renferme un peu de l'isomère plus soluble. L'acide peu soluble ainsi décrit est l'acide 2-8).

Brevet allemand 22547, du 5 juillet 1882, et anglais 3724 de 1882, à la fabrique de couleurs BRONNER, à Francfort. — Ce brevet est basé sur la transformation de l'acide β-naphtolsulfureux de Schaeffer en deux acides β-naphtylaminesulfureux par l'ammoniaque. On chauffe 24 heures à 180°, en autoclave, 60% de β-naphtolmonosulfite d'ammoniaque avec un produit susceptible de dégager l'ammoniaque, soit 12% d'hydrate de chaux ou 20% de carbonate de soude calciné à 98 p. 100, et 60 litres d'eau. On reprend ensuite la masse par 50 litres d'eau chaude, on filtre et on acidule. L'acide le moins soluble, produit principal de la réaction, se sépare en masse cristalline et constitue l'acide de Bronner ; on filtre le liquide chaud et on presse les cristaux ; ils sont assez purs pour l'emploi.

Cet acide se dissout dans 260 p. d'eau bouillante, tandis que celui du brevet 20760 se dissout dans 70 p. ; le sel de baryte se dissout dans 180 p. d'eau à 15°, celui du brevet 20760 dans 9,5 p. seulement. En général, ces sels sont moins solubles et leurs cristaux, comme ceux de l'acide, ont un reflet argenté qui les distingue de ceux de l'autre brevet ; les dérivés azoïques qui en dérivent ont aussi des nuances plus jaunes et sont moins solubles.

L'eau mère de l'acide de Brönner renferme un autre isomère qu'on extrait en saturant l'eau mère par le carbonate de soude, évaporant à sec et traitant par 2 à 3 p. d'alcool à 90° bouillant ; on acidule la solution alcoolique et on laisse refroidir ; il diffère de l'acide soluble du brevet 20760 par les caractères suivants : il se dissout dans 190 p. d'alcool à 90° bouillant, l'autre acide dans 100 p. ; ses dérivés azoïques sont moins solubles et de nuances différentes, plus rouges et tirant sur le bleu ; par exemple avec l'acide α-naphtolmonosulfureux on a un rouge bleuté, l'autre acide donnant un rouge sang tirant sur le brun.

Un brevet de Ludwig Landshoff (n° 27378, du 23 janvier 1883) qui dépend du précédent, indique l'emploi de l'ammoniaque agissant 12 heures, à 200-250° sur les sels alcalins de l'acide de Schaeffer ; il ajoute les caractères suivants de l'acide de Brönner, que nous empruntons à l'ouvrage de M. Schulze (et qui diffèrent un peu de celles de la page 564).

L'acide forme des lamelles grisâtres peu solubles dans l'eau.

Le sel de soude $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{AzSO}_3\text{Na} + 3 \text{aq}$. cristallise en belles lamelles incolores à reflets argentés ; elles se conservent à l'air sec et rougissent à l'air humide ; le sel anhydre se dissout à 0° dans 61 p. d'eau et 565 p. d'alcool à 90°.

Le sel de potasse cristallise avec une molécule d'eau en petites aiguilles argentées, très solubles dans l'eau chaude ; 100 p. de solution aqueuse saturée à 4° renferment 1,55 p. de sel anhydre ; 100 p. d'alcool à 90°, dissolvent 0,13 p. de même sel.

Le sel de chaux cristallise en lamelles à 5 molécules d'eau ; 100 p. de solution aqueuse et saturée à 5° renferment 0,35 p. de sel anhydre.

Le sel de baryte cristallise en lamelles argentées avec 6 molécules d'eau ; 100 p. de sa solution aqueuse, saturée à 0°, renferment 0,15 p. du sel anhydre.

Le sel de plomb cristallise en lamelles à 4 molécules d'eau ; 100 p. de solution aqueuse, saturée à 1°, renferment 0,14 de sel anhydre.

Brevet allemand n° 29084, du 2 mars 1884, à DAHL ET C^e, à Barmen. — Procédé

pour préparer et séparer les acides β -naphylaminemonosulfureux, et pour en obtenir des couleurs azoïques.

Le brevet 20760 cité plus haut indique un acide β -naphylaminemonosulfureux peu soluble ; d'autre part, le brevet 22547, de Brönner, indique un acide β -naphylaminemonosulfureux également peu soluble ; dans les deux brevets figure un acide soluble. Nous avons trouvé que l'acide peu soluble du brevet 20760 n'est pas simple, mais est un mélange de trois acides. Pour les séparer, on se base sur la différence de solubilité de leurs sels de soude dans l'alcool fort et de leurs sels de baryte dans l'eau.

Le sel de soude de l'acide peu soluble du brevet 20760 est chauffé avec 6 fois son poids d'alcool à 90-95 p. 100 et filtré ; on distille l'alcool.

La quantité dissoute forme environ la moitié du produit.

En reprenant par l'eau le résidu et ajoutant un acide, on précipite de fines aiguilles feutrées de l'acide β -naphylaminemonosulfureux peu soluble (acide n° 1) ; par recristallisation, on l'obtient en prismes durs ; il se dissout dans 1000 p. d'eau à 15° et 200 p. d'eau bouillante ; il est à peu près insoluble dans l'alcool ; ses solutions, comme celles de ses sels, ont une fluorescence bleue. Le sel de soude est peu soluble dans l'alcool (dans 120 p. d'alcool à 96° bouillant) et cristallise dans l'eau en grands prismes ou lames.

Le sel de baryte est très soluble dans l'eau et cristallise bien. L'acide nitreux le transforme en un dérivé diazoïque vert très peu soluble que l'ébullition change en acide β -naphitol- α -monosulfureux (acide de Bayer).

Le résidu de distillation de l'alcool est dissous dans l'eau et précipité par un acide ; les acides libres sont transformés en sels barytiques par le carbonate de baryte à l'ébullition. Par refroidissement, il se sépare environ 10 p. 100 du poids primitif du sel de l'acide décrit dans le brevet 22547 ; l'acide chlorhydrique en sépare l'acide libre en lamelles argentées ; son dérivé diazoïque est verdâtre et assez soluble (acide n° 2).

L'eau mère renferme un sel de baryte difficilement cristallisable et très soluble ; son sel de soude est très soluble dans l'alcool ; ses solutions aqueuses ou alcooliques ont une forte fluorescence bleu violacé. L'acide chlorhydrique en précipite de fines et longues aiguilles d'acide libre soluble dans 590 p. d'eau froide et 260 p. d'eau chaude, insolubles dans l'alcool. L'acide nitreux le transforme en un dérivé diazoïque vert jaunâtre peu soluble dans l'eau, qui, avec l'eau bouillante, donne un acide β -naphtolmonosulfureux ; la solution de son sel de soude a une fluorescence bleu-vertâtre et se colore en rouge-violacé très faible par le perchlorure de fer ; par l'acide diazonaphthionique, il fournit un rouge bien plus jaune que le dérivé correspondant de l'acide de Schaeffer et plus bleu que celui de l'acide β -naphtol- α -sulfureux ; les nuances obtenues de ce nouvel acide n'ont aucune valeur industrielle, ne teignant pas assez pur (acide n° 3).

La séparation des deux acides solubles dans l'alcool peut aussi se faire, en place de baryte, par la chaux ou la strontiane. On peut également les séparer par cristallisation dans l'alcool chaud, l'acide nouveau étant à peu près aussi soluble à chaud qu'à froid, tandis que celui de Bronner, étant cinq fois plus soluble à chaud, se sépare presque entièrement par le refroidissement.

On peut obtenir plus ou moins des divers acides suivant les conditions de l'opération. Ainsi avec 1 p. de naphylamine et 3 p. d'acide sulfurique à 66°, vers 100-105°, on obtient un mélange d'environ 50 p. 100 de l'acide à sel de soude peu soluble, 40 p. 100 du nouvel acide et 10 p. 100 de l'acide de Brönner. Avec un acide fortement fumant, notre acide prédomine et celui de Brönner se forme à peine. Si l'on chauffe trop longtemps, l'acide de Brönner prédomine. Le meilleur procédé consiste à chauffer 1 p. de β -naphylamine à 70-80° avec 3 p. d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve entièrement dans l'ammoniaque. On verse le tout dans 10 p. d'eau froide, après quelque temps on filtre, et on continue la séparation comme plus haut. Le rendement en acide

nouveau atteint 68-70 p. 100 ; c'est l'acide 2-5, celui de Brönner étant 2-6, et celui du brevet 20760 étant 2-8.

Brevet allemand 32271, du 28 mai 1884, à DAHL ET C^e, Barmen. — Procédé de séparation des acides β-naphtylaminesulfureux.

Le procédé du brevet précédent peut être modifié comme suit :

La solution des sels de chaux préparés avec le mélange des acides peu solubles de la β-naphtylamine, est évaporée jusqu'à ce qu'une tâte se prenne en bouillie par le refroidissement. On laisse refroidir, après 12 heures on filtre et on presse le résidu, formé surtout de l'acide n° 1 et de la plus grande partie de l'acide n° 2 engendré dans la réaction.

La liqueur filtrée laisse, après quelques jours de repos, déposer quelques cristaux formés du sel de chaux de l'acide 3 avec un peu de celui de l'acide 1 ; on concentre l'eau mère, on laisse cristalliser et on recueille la plus grande partie de l'acide 3 présent.

L'eau mère séparée de ses cristaux par filtration et expression est brun foncé et renferme autre l'acide 2, de nombreuses impuretés ; on la précipite par l'acide chlorhydrique, on lave le dépôt jusqu'à ce que l'eau soit claire, on neutralise par la craie et on réunit le sel de chaux à la cristallisation n° 2.

En résumé, ce procédé permet de séparer le produit de la réaction en deux parts, l'une qui renferme surtout les acides 1 et 2, la deuxième formée principalement de l'acide 3 ; en outre, il élimine la majeure partie des impuretés qui gênent la purification.

Par exemple, une solution renfermant 200^{kg} de sels de chaux mélangés est évaporée à 300 litres ; on laisse refroidir ; au bout de 2 jours on filtre et on soumet le résidu à la presse. Le liquide filtré est abandonné 2 jours au repos, séparé des cristaux formés, évaporé jusqu'à ce qu'il se prenne en bouillie, abandonné au refroidissement ; après deux jours on exprime les cristaux. Les eaux mères sont maintenant précipitées par l'acide chlorhydrique, les acides lavés jusqu'à ce que l'eau s'écoule claire, puis pressés ; le gâteau est divisé dans l'eau bouillante, saturé par la craie, et la solution est évaporée à cristallisation ; on réunit les premiers et seconds cristaux formés.

On peut le plus souvent les employer directement, mais si l'on veut une pureté plus grande, il faut les transformer en sel de soude que l'on purifie d'après le brevet principal.

On peut aussi opérer la séparation précédente par les sels de baryte ou de strontiane ; mais dans tous les cas, il convient de partir de mélanges d'acides β-naphtylaminesulfureux pauvres en acide de Brönner.

Brevet allemand 32276, du 14 novembre 1884, à DAHL ET C^e, à Barmen. — Perfectionnement dans le procédé de préparation d'un nouvel acide β-naphtylamine-monosulfureux.

L'acide 3 nouveau, dont il est question dans les brevets précédents, est souillé par une matière brune soluble dans l'alcool, qui donne aux dérivés azoïques un ton terne et par suite doit être éliminée.

On peut éviter sa formation en profitant d'une propriété, inconnue jusqu'ici, du sulfate de β-naphtylamine, de se transformer en dérivé sulfoconjugué à la température ordinaire ; il suffit de le dissoudre dans une quantité suffisante d'acide sulfurique à 66°, à froid, et de le laisser digérer deux à trois jours en agitant fréquemment.

Si l'on introduit la naphtylamine libre dans l'acide à la température ordinaire, même au bout de 8 jours la réaction n'est pas accomplie, ce qui prouve que l'emploi du sulfate est indispensable ; mais nécessairement on peut effectuer la préparation du sel et sa sulfoconjuguaison consécutive en une seule opération.

On opère comme suit : 85^{kg} de sulfate de β-naphtylamine sont introduits peu à peu dans 270^{kg} d'acide sulfurique à 66°, dans une cuve en fer bien fermée, munie d'un

agitateur, et remués jusqu'à ce qu'une tête se dissolve intégralement dans l'eau ammoniacale. La masse s'épaissit après quelque temps, puis redevient un peu liquide, enfin se prend en une bouillie épaisse de cristaux brillants; il faut alors pousser avec soin l'agitation, sinon il se forme des grumeaux qui s'opposent à la sulfoconjugaison. Au bout de 48 à 72 heures d'agitation la réaction est complète, la masse renferme, sur 100 d'acides sulfoconjugés, 55 environ de notre acide 3 et des traces seulement de l'acide de Brönnner; le sel de soude obtenu par extraction à l'alcool est d'une pureté remarquable et peut directement servir à préparer les dérivés azoïques.

Demande de brevet L 3205, du 27 juillet 1885, refusée le 27 janvier 1886, à A. LIEBMANN. — En chauffant la β -naphthylamine à 200-210° avec 1 molécule d'acide sulfurique, on n'obtient guère qu'un acide sulfoconjugué insoluble. Ses sels sont peu solubles; le sel de baryte renferme 5 molécules d'eau; par l'acide azoteux on obtient un acide β -naphtolsulfureux dont le sel de baryte renferme 6 molécules d'eau.

D'après Limpricht, dans cette réaction, se formerait un mélange d'acides β -naphthylaminesulfureux parmi lesquels domineraient l'acide de Bronner.

Brevet allemand 44248, du 7 janvier 1888, et anglais 687, de 1888, à la Société PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE. — Procédé de séparation de l'acide appelé β -naphthylamine- β -sulfureux de l'acide appelé β -naphthylamine- δ -sulfureux.

Le procédé est basé sur ce fait que les sels de cuivre des deux acides ont une solubilité très différente, celui de l'acide β étant à peine soluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude; celui de l'acide δ étant facilement soluble dans l'eau froide. En décomposant les sels de soude mélangés par le sulfate de cuivre à chaud, par le refroidissement, tout le sel β se sépare; on filtre et dans la liqueur on précipite l'acide δ par un acide ou on transforme son sel de cuivre en sel de soude, ou mieux de baryte qu'on purifie encore par cristallisation.

Il n'est pas nécessaire d'ajouter la proportion de sulfate de cuivre nécessaire à la double décomposition totale: on peut se borner à ajouter ce sel tant qu'il se fait un précipité.

Brevet allemand 44219, du 12 janvier 1888, addition au brevet précédent: même titre. — On peut opérer aussi la même séparation par les sels de plomb; celui de l'acide β est peu soluble et se précipite par le mélange de la solution du sel de soude avec un sel de plomb, tandis que l'acide δ reste dissous. On opère exactement de même.

On ne peut encore identifier ces acides avec celui que Forsling a décrit et obtenu en chauffant à 110° l'acide de Bronner, desséché d'abord à 160°, avec 3 à 4 p d'acide sulfurique fumant, jusqu'à ce qu'une tête se dissolve intégralement dans l'eau. On transforme en sel de baryte, puis de potasse ou d'ammoniaque.

L'acide libre cristallise en petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool et très solubles dans l'eau avec fluorescence bleue faible. Ses sels sont très solubles. Le sel neutre de potasse cristallise avec 2 aq., le sel acide de potasse avec 1 molécule d'eau qui se dégage à 100°. Le sel acide de soude renferme 2 aq. Le sel neutre d'ammoniaque cristallise avec 1 molécule d'eau, le sel acide est anhydre. Les sels neutres de baryte et de chaux sont solubles.

Brevet allemand 43740, du 22 septembre 1886, à L. CASSELLA ET C°. — Procédé de préparation d'un acide naphtylamine-nonsulfureux.

En chauffant l'acide naphtolsulfureux F (1) avec de l'ammoniaque, on remplace le groupe OH par NH_2 et on obtient un nouvel acide naphtylaminesulfureux F.

On peut l'obtenir en chauffant par exemple 50% de naphtolsulfite F de soude avec

(1) Acide décrit dans le brevet 42112.

100^{kg} d'ammoniaque à 20 p. 100 pendant 6 heures à 250° ou en partant directement de l'acide α -naphthalinedisulfureux. Chauffer 33^{kg} de sel de soude de cet acide avec 25^{kg} de lessive de soude à 40° pendant 10 heures en autoclave à 200-250°, ajouter la solution dans 20^{litres} d'eau de 7^{kg} de sel ammoniac ou d'une quantité équivalente d'un autre sel ammoniacal et chauffer encore dix heures à 200-250°. Dans les deux cas, en ajoutant un acide à la solution bouillante du produit, par le refroidissement, l'acide naphtylaminesulfureux F se dépose en cristaux blancs qu'on recueille et qu'on lave : ils sont alors purs.

Les solutions de ses sels ont une fluorescence violet rouge. Le sel de soude est assez peu soluble et cristallise en aiguilles.

Cet acide se dissout par l'acide nitreux et engendre un acide diazoïque jaune très soluble, qui s'unit aux amines et phénols en donnant des couleurs plus foncées que ses isomères connus.

En même temps, il fournit avec les dérivés azoïques des couleurs remarquables par leur stabilité et leur éclat.

Brevet refusé, du 30 avril 1887, de KINZELBERGER à PRAGUE. — Procédé de préparation des acides β -naphtylamine- γ et δ -sulfureux.

1^o On incorpore en agitant 1 p. d'acéto- β -naphthalide à 5 p. d'acide sulfurique à 66° en maintenant la température entre 20 et 30°. La masse d'abord épaisse se solidifie au bout de 3 à 4 jours : on active la réaction en agitant. Quand la sulfoconjugaison est complète, on étend de 20 p. d'eau, on fait bouillir quelque heures pour décomposer la combinaison acétylée et on laisse cristalliser l'acide γ -sulfureux.

2^o Dans 6 parties d'acide sulfurique à 66° B. chauffé à 140°, on incorpore 1 p. d'acéto- β -naphthalide, puis on chauffe 1 à 1 h. 1/2 à 150-160°. Quant tout est sulfoconjugué, on coule dans 21 p. d'eau et on obtient la cristallisation de l'acide δ -sulfureux.

Brevet 39925, du 15 avril 1886, à la FABRIQUE F. BAYER ET C^E d'Elberfeld. — Procédé de préparation d'un nouvel acide β -naphtylaminesulfureux.

On mélange peu à peu 50^{kg} de β -naphtylamine à 300^{kg} d'acide sulfurique à 66° B. chauffé à 170°, qu'on évee peu à peu à 180-190°, jusqu'à ce qu'une tâte fournisse avec la chlorure de tétrazodifrésyle la couleur rouge bleuâtre (deltapurpurine 7 B.); il faut éviter autant que possible tout dégagement d'acide sulfureux. On verse le tout sur de la glace, on laisse déposer, on filtre et on fait bouillir le résidu avec de l'eau. Une grande partie du même acide passe en solution, tandis que l'acide β qui se forme simultanément reste insoluble. On peut obtenir l'acide pur par cristallisation de son sel de barye ou de soude peu soluble dans l'eau froide.

Brevet 41505, du 17 décembre 1886, addition au brevet 39925, à la FABRIQUE F. BAYER, d'Elberfeld. — Perfectionnements dans la préparation de l'acide β -naphtylamine- δ -monosulfureux.

L'acide β -naphtylamine- δ -sulfureux se produit en plus grande quantité et plus nettement lorsqu'au lieu d'agir sur le naphtylamine même on opère avec son sulfate.

Par exemple, dans 300^{kg} d'acide sulfurique à 66°, chauffé à 160-170°, on introduit 100^{kg} de sulfate de naphtylamine, et on maintient cette température une heure ; on coule dans l'eau ; l'acide qui se sépare et qui renferme un peu d'acide β est purifié par les sels de chaux.

On peut remplacer l'acide à 66°, soit par de l'acide moins concentré, soit par de l'acide renfermant un peu d'anhydride, et le sulfate par un autre sel, sans modifier les résultats.

Revendications. — Préparation de l'acide β -naphtylamine- δ -monosulfureux par l'action de 2 p. ou davantage d'acide sulfurique ordinaire, premier blanc (mono-hydrate) ou légèrement fumant, sur les sels de la β -naphtylamine, à des températures supérieures à 150°.

Brevet 42272, du 1^{er} janvier 1887, 2^e addition au brevet 39925, à la FABRIQUE BAYER, d'Elberfeld. — Même titre.

L'acide β -naphthylamine- γ -sulfureux a été obtenu par Dahl en traitant la β -naphthylamine par l'acide sulfurique à 66° B. à une température qui ne doit pas dépasser 25° (voyez brevets 29084, 32271, 32276). Chauffé à haute température en présence d'acide sulfurique, il se transforme nettement en un isomère δ , qui s'en distingue notamment en ce que son sel de baryte cristallise dans l'eau en belles lames brillantes. Pour cela, on introduit l'acide γ dans 3 p. d'acide sulfurique à 160-170°, température qu'on maintient 2 heures; on coule dans l'eau, on laisse reposer quelque temps, et l'acide δ qui se sépare est recueilli et peut être transformé en sel de chaux ou de baryte.

On peut aussi former l'acide γ dans la même opération au lieu de l'isoler avec précipitation et porter à 160-170° avec addition d'acide sulfurique en excès, le produit de l'action de l'acide sulfurique sur la β -naphthylamine à basse température.

Revendications. — Transformation de l'acide β -naphthylamine- γ -sulfureux en acide β -naphthylamine- δ -sulfureux en chauffant cet acide soit tout formé, soit en cours de formation, avec de l'acide sulfurique à une température supérieure à 150°.

Brevet 42273, du 23 janvier 1887, 3^e addition au brevet 39925, à la FABRIQUE BAYER, d'Elberfeld. — Même titre.

L'acide β -naphthylamine- α -monosulfureux (préparé avec l'acide β -naphthol- α -sulfureux et l'ammoniaque) subit une transposition moléculaire sous l'influence de l'acide sulfurique à haute température et se transforme nettement et presque sans perte en acide β -naphthylamine- δ -monosulfureux qui donne de beaux dérivés azoïques.

Revendication. — Procédé de transformation de l'acide β -naphthylamine- α -sulfureux en acide β -naphthylamine- δ -sulfureux, consistant à chauffer le premier de ces acides soit tout formé, soit en cours de formation, avec l'acide sulfurique, à une température supérieure à 150°.

ACIDES NAPHTYLAMINESULFUREUX SUBSTITUÉS

Acides naphthylamine sulfureux substitués. — Ces acides sont peu étudiés; nous ne possédons que les brevets suivants :

Brevet allemand 57023, du 15 juillet 1890 de C. IMMERSHEIMER, à Würzburg. — Préparation de l'acide nitro- β -naphthylamine- α -sulfureux.

L'acide β -naphthylamine- α -sulfureux est nitré en présence d'acide sulfurique. Son sel ammoniacal cristallise en aiguilles rouges ou brunes, assez soluble dans l'eau chaude. Il teint en jaune les fibres animales.

Brevet allemand 38424, du 31 mars 1886, à la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS DE BERLIN. — Procédé de préparation d'acide naphtylaminesulfureux substitué et de naphtylamines substituées.

En faisant agir l'ammoniaque sur les naphtols, on a les naphtylamines; sur les acides naphtolsulfureux, on a les acides naphtylaminesulfureux; en faisant agir les ammoniaques substituées sur les naphtols, on a des naphtylamines substituées (réactions brevetées).

Mais si l'on fait réagir les ammoniaques substituées sur les acides naphtolsulfureux, on observe que l'acide naphtylaminesulfureux substitué d'abord formé se transforme en naphtylamine substituée avec perte du groupe sulfureux.

Par exemple, l'acide de Schaeffer chauffé avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, donne l'acide phényl- β -naphthylaminesulfureux, qui se transforme peu à peu en phényl- β -naphthylamine. Par exemple, on chauffe à 190-200° pendant 1 heure et demie à 2 heures, 30^{kg} de β -naphtolmonosulfite de soude avec 60^{kg} d'aniline et 30^{kg}

de chlorhydrate d'aniline, et il se forme 70 p. 100 environ de phénylnaphthylamine-sulfite de soude avec 8 p. 100 de phénylnaphthylamine; au bout de 4 heures de chauffe, les deux composés sont en proportions à peu près égales; après 6 heures, il y a 70 p. 100 de base formée. On sépare les produits de la réaction en ajoutant de la soude, distillant l'aniline avec la vapeur d'eau, recueillant le sel de soude de l'acide phénylnaphthylaminesulfureux peu soluble sur un filtre et le décomposant par l'acide chlorhydrique.

En opérant de même avec les α -naphtolsulfites, on obtient l'acide phényl- α -naphthylaminesulfureux, mais la réaction est moins nette, à cause de la facile transformation de celui-ci en phényl- α -naphthylamine.

Revendication. — Procédé de préparation des acides sulfoconjugués de naphthylamines substitués et transformation de ceux-ci en naphthylamines substituées, en chauffant les acides naphtolsulfureux avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, ou de la toluidine et du chlorhydrate de toluidine, ou de la xylidine et du chlorhydrate de xylidine, ou de la napthylamine et du chlorhydrate de napthylamine.

Brevet allemand 45040, du 17 mai 1888, à GEORG CARL ZIMMER, cédé à la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS DE BERLIN. — Procédé de préparation d'un acide phényl- β -naphthylaminesulfureux.

En chauffant 1 p. de phényl- β -naphthylamine avec 3 à 4 p. d'acide sulfurique fumant modérément ou monohydraté, vers 25-45°, il se forme d'abord un acide mono-sulfoconjugué qu'on isole par filtration après avoir versé le tout sur de la glace. On transforme en sel de soude; celui-ci est soluble dans 5 ou 6 p. d'eau bouillante dont il cristallise en lamelles argentées à 2 molécules d'eau; l'eau froide n'en dissout que 3 p. 100; il est encore moins soluble dans l'eau salée ou en présence des alcalis libres ou du bicarbonate de soude. Il se dissout complètement dans l'alcool à 85-90 p. 100 avec fluorescence bleu azur caractéristique. La solution donne des précipités avec les sels de baryte, de plomb, de cuivre et d'argent; par addition d'un acide et à chaud elle laisse déposer l'acide libre en cristaux fins légèrement solubles dans l'eau.

Nota — Cet acide est probablement l'acide β impur du brevet suivant de Clayton.

Brevet allemand 53649, du 12 novembre 1889, et anglais 1093 de 1889, à THE CLAYTON AXILIN COMPANY LIMITED à CLAYTON-MANCHESTER. — Procédé pour séparer deux acides phényl- β -naphthylaminesulfureux isomères.

On dissout 100 p. de phényl- β -naphthylamine dans 400 p. d'acide sulfurique monohydraté, à 50° au plus; après deux jours on verse le tout dans 1,600 p. d'eau. Les acides se séparent en une masse demi-solide, devenant dure et pulvérulente par l'ébullition de l'eau.

Cette poudre est alors reprise par 3,000 litres d'eau bouillante et un petit excès d'ammoniaque; on filtre à chaud et on reprend par un nouveau dissolvant jusqu'à parfaite extraction. Les liqueurs réunies abandonnent par refroidissement le sel ammoniacal A.

En évaporant les eaux mères à 400 litres, on obtient encore un peu de sel A. On traite alors les eaux mères nouvelles par un peu de lessive de soude et de sel marin, et on précipite le sel B.

L'acide A donne un sel de soude cristallisé en aiguilles, dont la solution dans l'eau bouillante renferme 19 p. 100; la solution alcoolique n'est pas fluorescente. Le sel de potasse est en aiguilles; le sel d'ammoniaque forme des tables, dont 100 p. d'eau à 20° dissolvent 0,42 p.; les sels de chaux et de baryte sont amorphes et presque insolubles; le sel de cuivre est assez soluble.

Les sels de l'acide B sont en général plus solubles; le sel de soude cristallise en lames à 3 aq. dont la solution alcoolique a une fluorescence bleue, et dont la solution aqueuse saturée bouillante renferme 48 p. 100 du sel sec; le sel ammoniacal forme de longues aiguilles et sa solution aqueuse saturée à 20° renferme 53,9 p. 100 de

sel sec. Le sel de potasse forme des lames solubles, celui de chaux des aiguilles solubles.

Brevet allemand C 3198, du 20 février 1890 de THE CLAYTON ANILIN Co. — Procédé de préparation des deux acides orthocrésyl- β -naphthylaminesulfureux isomériques.

L'orthocrésyl- β -naphthylamine est attaquée, à 50° au maximum, par 3 à 5 fois son poids d'acide sulfurique : les deux acides formés sont séparés à l'état de sels de chaux différemment solubles.

Brevet allemand 41506, du 21 décembre 1886, à la fabrique F. BAYER, d'Elberfeld. — Procédé de préparation d'acide β -naphthylaminesulfureux alkylés.

Par exemple, le sel de soude de l'acide de Brönnner est délayé dans 5 fois son poids d'eau et chauffé 10 heures en autoclave à 180-200°, avec 0,55 de son poids de méthylsulfate de soude ; on isole par filtration l'acide méthyl- β -naphthylamine- β -sulfureux formé ; avec 0,66 de sulfovinate de soude, on a le dérivé correspondant éthylique.

Le β -naphthylamine- δ -sulfite de soude, traité à 100-110° par 24 p. 100 de chlorure d'éthyle, ou 40 p. 100 de bromure, ou 54 p. 100 d'iodure d'éthyle, dans un autoclave doublé de plomb, fournit un acide éthyl- β -naphthylamine- δ -sulfureux peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante ; on obtient de même le dérivé méthylé.

Le β -naphthylamine- γ -sulfite de soude, dissout dans 10 fois son poids d'eau et traité à froid ou au réfrigérant à reflux par 15 p. 100 de soude caustique et 35 p. 100 de chlorure de benzyle, engendre un dérivé benzylé que l'on précipite par l'acide chlorhydrique.

ACIDES α -NAPHTYLAMINEDISULFUREUX

On en connaît huit : nous les citons en donnant toujours la place 1 au groupe AzH_2 .

Acide 1-2-7 (?). — C'est l'acide I du brevet 41957 ; mais son existence est contestée, et il paraît que cet acide n'est autre que de l'acide naphtionique méconnu.

Acide 1-4-6. — C'est l'acide II de Dahl, brevet 41957 : outre les caractères signalés dans le brevet, ajoutons que le sel de soude acide se précipite en fines aiguilles par l'addition d'un acide à la solution du sel de soude neutre, que l'eau à 20° en dissout 17 p. 100, et qu'il est très soluble dans l'eau chaude et l'éther.

Les dissolutions de cet acide ou de ses sels ont une magnifique fluorescence bleue.

Par l'acide nitreux, on en obtient un acide naphtoldisulfureux que l'acide nitrique transforme en un jaune, acide dinitro- α -naphtolsulfureux, précipitable par la potasse (Dahl).

Acide 1-4-7. — C'est l'acide III de Dahl, brevet 41957 ; il cristallise en longues aiguilles incolores et anhydres. Nous renvoyons pour sa description au brevet, en ajoutant les indications suivantes : le sel de chaux cristallise avec deux molécules d'eau ; les sels de potasse et de soude neutres avec 3. Le sel acide de soude se dépose par l'addition d'un acide à la solution du sel neutre en aiguilles solubles dans 20 p. d'eau bouillante et 140 p. d'eau froide, insolubles dans l'alcool à 85 p. 100.

Acide 1-4-8, ou acide α -naphtylamine- β -sulfureux, acide de Schöllkopf ou S, c'est celui des brevets 40571 (p. 591) et 43776 (p. 615), auxquels nous renvoyons pour le mode de préparation.

Son sel de soude neutre cristallise avec deux molécules d'eau en longues aiguilles assez solubles ; le sel acide forme des lamelles peu solubles dans l'eau froide.

Acide 1-3-8, acide α -naphtylamine- γ -sulfureux. — C'est le nouvel acide du brevet 43776 (page 615).

D'après le brevet 52724 d'Ewer et Pick, on traite 50 kilog. de naphtaline par 125 à 150 kilog. d'acide sulfurique à 20 p. 100 d'anhydride à 100°, on refroidit, et à une température qui ne doit pas dépasser 20 à 25°, on ajoute 22 $\frac{1}{2}$, 5 d'acide nitrique de densité 1,40 ; au bout de 2 heures, on coule dans 5 à 10 volumes d'eau, on sature partiellement par un lait de chaux, on filtre et on réduit par la poudre de zinc ; le produit est transformé en sel de chaux, puis de soude, enfin par l'acide chlorhydrique on précipite le sel monosodique.

Cet acide libre cristallise en lamelles incolores assez solubles, qui, séchées sur l'acide sulfurique, renferment encore trois molécules d'eau.

Le sel neutre de soude $C^{10}H^7Az\ S^2O^6Na^2 + 6$ aq., forme de longues aiguilles assez solubles dans l'eau, insolubles dans la soude faible ; le sel acide $C^{10}H^8Az\ S^2O^6Na + 2$ aq. cristallise en aiguilles ou prismes minces, qui exigent pour se dissoudre 30 p. d'eau froide ; il est précipité par le sel marin. Le sel de baryte neutre cristallise soit avec trois molécules d'eau en agrégats d'aiguilles jaunes, soit avec 4 aq. en aiguilles incolores brillantes ; le sel acide ($C^{10}H^8Az^2S^2O^6$) $^2Ba + 5$ aq. est à peu près insoluble dans l'eau froide.

En traitant le sel acide de soude par l'acide nitreux, on obtient des aiguilles peu solubles de l'acide naphtosultonesulfureux.

Acide 1-3-6, acide α d'Alén. — On l'obtient en réduisant le dérivé nitré correspondant. L'acide libre est très soluble dans l'eau et l'alcool ; le sel neutre de potasse est très soluble, le sel acide forme de fines aiguilles à 3 aq. assez solubles. Le sel neutre de chaux, + 5 aq., très soluble et celui de baryte, + 4 aq., assez soluble, se présentent en petites tables.

Acide 1-3-7, β d'Alén. — L'acide est peu soluble dans l'alcool ; en solution, il montre ainsi que ses sels une fluorescence bleue. Le sel acide de potasse est assez soluble dans l'eau chaude ; le sel neutre est très soluble. Le sel neutre de chaux, aiguilles à 2 aq., est à peu près aussi soluble à froid qu'à chaud. Le sel neutre de baryte, + aq., est peu soluble.

Acide 1-2-5. — C'est l'acide de Grunau, brevet 56563 ; on l'obtient aussi en sulfoconjuguant l'acide 1-2-naphtylaminesulfureux du même brevet.

ACIDES β -NAPHTYLAMINEDISULFUREUX

On en connaît 6 ; nous les citons en donnant au groupe AzH^2 la position 2.

Acide 2-6-8 ou γ -disulfureux. — Il se forme en chauffant l'acide β -naphtol- γ -disulfureux du brevet 36491 avec de l'ammoniaque sous pression. C'est le produit principal du brevet 35019. Armstrong et Wynn l'ont obtenu en sulfoconjuguant à froid par l'acide fumant les acides 2-8 ou 2-6 naphtylaminesulfureux. Il

est à peine décrit dans les brevets. Son sel monosodique cristallise avec 3 aq., ainsi que le sel barytique neutre.

Acide 2-3-6, ou α -disulfureux. — Il correspond à l'acide R, β -naphtol- α -disulfureux. Ses propriétés ne sont pas indiquées.

Acide 2-3-7, ou δ -disulfureux. — Il se forme en traitant par l'ammoniaque l'acide β -naphtol- δ -disulfureux du brevet 44079 (Cassella, brevet 46711). Son sel de potasse cristallise en lamelles peu solubles; son sel de soude est très soluble dans l'eau chaude. Ses dérivés azoïques avec le tétrazodiphényle, par exemple, sont très solides.

Acide 2-4-6. — C'est le produit principal de la sulfoconjugaison de l'acide 2-6 naphtylaminesulfureux par 4 fois son poids d'acide fumant à 20 p. 100 d'anhydride, à 20° au plus, pendant 16 à 20 heures; le produit est ensuite coulé dans l'eau (Armstrong et Wynn); on obtient le même produit en chauffant le même acide 2-6 avec l'acide fumant à 110° (Forsling).

L'acide cristallise en petites aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Les sels neutres sont très solubles, les sels acides le sont peu, et leur solution offre, comme celle de l'acide, une fluorescence bleue.

Le sel neutre de potasse, + 2 aq., forme de grands cristaux jaunes; son sel acide, + aq., de petites aiguilles qui deviennent anhydres à 100°. Le sel neutre de soude cristallise en longues aiguilles très solubles; le sel acide, + 2aq., en longues aiguilles. Le sel ammoniacal neutre, + aq., forme de grands cristaux tricliniques, le sel acide est anhydre. Les sels neutres de chaux et de baryte sont solubles.

Acide 2-4-5. — Il se forme en petites quantités dans la sulfoconjugaison de l'acide β -naphtylamine- γ -sulfureux, et se sépare de son isomère 2-5-7 par la cristallisation fractionnée des sels neutres de potasse, celui 2-1-5 étant le moins soluble.

Acide 2-5-7. — L'acide β -naphtylamine- γ -sulfureux, 2-5, est traité à 20° au plus pendant 5 jours par 4 fois son poids d'acide sulfurique à 20 p. 100 d'anhydride; on sépare les acides formés comme il est dit plus haut.

En outre, un acide d'Andresen, obtenu en nitrant l'acide 1-6 naphtalinedisulfureux et réduisant le produit, aurait peut-être comme constitution 2-3-8.

BREVETS SUR LES ACIDES NAPHTYLAMINEDISULFUREUX

Acides α -naphtylaminedisulfureux. — Un de ces acides a été préparé par E. Ter Mer et C^{ie}, en réduisant l'acide α -nitronaphtylidisulfureux, ou bien en faisant agir le chlorure de sulfuryle sur l' α -naphtylamine (brevets 5411 et 40571).

Brevet allemand 41957, du 4 septembre 1887 à DAHL ET C^{ie}. — Procédé de préparation et de séparation d'un nouvel acide α -naphtylaminedisulfureux.

En attaquant à 70°-80°, l' α -naphtylamine par l'acide sulfurique fortement fumant, au bout de deux heures on obtient, d'après le brevet 5411, un acide monosulfureux peu soluble et un acide disulfureux très soluble, que l'on peut séparer par l'eau.

D'après le brevet 40571, on chauffe l'acide α -naphtylaminemonosulfureux avec 3 p. d'acide sulfurique fumant à 10 p. 100, au bain-marie, jusqu'à ce qu'une tâche se dissolve entièrement dans l'eau.

Il est connu, d'autre part, que l'acide naphthonique chauffé avec l'acide sulfurique fumant se transforme en acide disulfoconjugué.

On remarque ici que la transformation en acide disulfureux n'est complète qu'avec un excès d'acide fumant, sinon il reste encore des quantités importantes d'acide monosulfureux; même si la tâche se dissout intégralement, et, si l'on est parti de l' α -naphthylamine, il reste encore particulièrement de l'acide β de Clève. Quant à la réduction du produit de sulfoconjugaïon de l' α -nitronaphtaline, on n'a pas obtenu de résultat pratique.

En outre, dans toutes les méthodes connues, il se forme un mélange d'acides disulfureux, que l'on peut séparer par l'alcool.

I. — En traitant 1 p. d' α -naphthylamine par 4 à 5 p. d'acide sulfurique fumant à 25 p. 100, à 120°, jusqu'à complète solubilité dans l'eau, on prépare le sel de chaux, qu'on fait bouillir avec 10 fois son poids d'alcool à 96 p. 100; on dissout ainsi la moitié du produit, constituée par un sel dont l'acide est extrêmement soluble dans l'eau; son dérivé diazoïque chauffé avec l'acide nitrique ne fournit pas de jaune, et d'autre part, en se combinant aux naphtols, n'engendre que des couleurs ternes et par suite de peu de valeur.

II. — La partie insoluble dans l'alcool est un mélange de deux sels, dont l'un se dissout dans l'alcool à 85 p. 100, l'autre y étant insoluble.

L'alcool évaporé, on reprend par un peu d'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique l'acide libre qui se sépare en aiguilles; il se dissout dans 6 p. d'eau à 20° et est très soluble dans l'eau chaude; il est insoluble dans l'alcool fort et se dissout assez bien dans l'alcool à 85° bouillant, dont il se sépare cristallisé en aiguilles par le refroidissement.

Les sels de cet acide sont très solubles dans l'eau froide. Le sel de chaux cristallise en longues aiguilles très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool à 96 p. 100; les sels de potasse et de soude sont déliquescents et cristallisés, le premier en petites aiguilles, le second en petites tables rhombiques; on ne les obtient à cet état qu'en solutions tout à fait concentrées et dans l'air sec. Son dérivé diazoïque se sépare de ses solutions concentrées en aiguilles jaunes soyeuses très solubles dans l'eau; à l'ébullition il se transforme en un acide naphtoldisulfureux qui engendre des couleurs rouges avec les dérivés diazoïques; chauffé avec l'acide nitrique, il donne un jaune précipitable par la lessive de potasse; enfin, combiné avec les naphtolsulfites, il fournit des couleurs azoïques teignant en beau rouge.

Les solutions de l'acide et de ses sels ont une fluorescence bleue.

III. — Le sel de chaux insoluble dans l'alcool à 85° est dissous dans l'eau; par l'acide chlorhydrique on obtient une poudre blanche d'acide α -naphthylaminedisulfureux, qui se dissout dans 140 p. d'eau à 20° et dans 20 p. d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool à 85 p. 100 et peut être précipité de ses dissolutions par l'alcool; il cristallise dans l'eau en petites aiguilles groupées en rosettes et feutrées. Le sel de chaux est très peu soluble dans l'eau froide ou chaude, et se dépose à l'état pulvérulent. Le sel de baryte cristallise en petites aiguilles très peu solubles dans l'eau froide. Les sels de potasse et de soude sont très solubles et déliquescents. L'acide et ses sels ont en solution une fluorescence bleue. Le dérivé diazoïque de cet acide se sépare en bouillie jaune analogue à de l'empois et qui se dissout dans beaucoup d'eau; à l'ébullition il se transforme en acide naphtoldisulfureux qui fournit avec les dérivés diazoïques des rouges; par l'acide nitrique bouillant il donne un jaune précipitable par la lessive de potasse; enfin, avec le naphtol et les naphtolsulfites, il engendre des rouges azoïques de valeur.

Cet acide est différent de ceux de Freund et Alén, préparés par l'acide nitronaphtalinedisulfureux. L'acide décrit par L. Freund, dans son brevet 27346, est très soluble dans l'eau et son dérivé diazoïque ne donne pas de jaune par l'acide nitrique. L'acide α d'Alén est très soluble dans l'eau ainsi que son sel de chaux; l'acide β du même auteur est également assez soluble dans l'eau et son sel de baryte est assez peu soluble dans l'eau. Cet acide III est par conséquent un nouvel acide, et il offre un intérêt industriel. Ajoutons encore que la solution bouillante de son sel de

baryte donne par l'acide chlorhydrique un sel acide cristallisé en aiguilles et bien plus soluble que celui d'Alén. Ce dernier donne un dérivé diazofque cristallisé en aiguilles jaunes, qui par l'acidenitrique bouillant ne donne pas de jaune et se combine au naphtoldisulfite R en un dérivé azoïque écarlate.

Comme cet acide III est le plus important, on peut le préparer plus spécialement par le procédé suivant qui en donne 70 p. 100 avec 30 p. 100 de l'acide II, et permet d'éviter tout à fait la production de l'acide I, lequel n'offre pas d'intérêt.

On introduit peu à peu et lentement 100^{kg} d'acide naphtionique finement moulu et tamisé dans 350^{kg} d'acide sulfurique à 25 p. 100 d'anhydride, en évitant toute élévation de température au-dessus de 30°, ce qui donne naissance à un acide tri-sulfureux. Au bout de 2 ou 3 jours, on verse 6 gouttes de ce mélange dans 10^{kg} d'eau, et on examine au bout de 5 à 6 heures s'il s'est encore formé un précipité; on traite ensuite le mélange comme il est dit; le sel de chaux ainsi obtenu est très soluble et facile à séparer du sulfate de chaux; on le broie finement après dessiccation, on l'épuise par 10 fois son poids d'alcool à 85°, et on le dessèche après l'épuisement.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation d'un nouvel acide α -naphtylamine-disulfureux par l'action de l'acide sulfurique fumant, dont la teneur en anhydride dépasse la quantité théorique, sur l'acide naphtionique, à une température inférieure à 30°, puis par l'épuisement des sels de chaux du mélange d'acides ainsi obtenu avec l'alcool à 85 p. 100, d'où le sel de chaux du nouvel acide reste comme résidu;

2^e Procédé de séparation les uns des autres, des nouveaux acides isomères engendrés par la sulfoconjugaison de l' α -naphtylamine ou de l'acide naphtionique à plus haute température, par l'épuisement des sels de chaux du mélange d'acides avec de l'alcool d'abord à 96 p. 100, puis à 85 p. 100.

Nota. — L'acide I paraît être de l'acide naphtionique; l'acide II a pour constitution (Az H^2)₄, (SO_3H) 4 et 6; l'acide III, (Az H^2) 1, (SO_3H) 4 et 7.

Brevet allemand 27346, du 24 février 1883, à L. FREUND, à Saint-Louis. — On chauffe 8 à 10 heures à 160-200° la naphtaline avec 5 p. d'acide sulfurique concentré; on laisse refroidir, et, en empêchant tout échauffement, on ajoute 2 p. d'acide nitrique à 50 p. 100 ou quantité équivalente de nitrate; après quelques heures on coule dans 200^{lit} d'eau et on réduit avec des copeaux de tournure de fer; par un lait de chaux on sépare l'acide naphtylaminedisulfureux qu'on isole par évaporation. La constitution de cet acide n'est pas démontrée : il dérive de l' α -naphtylamine et est sans doute un mélange des acides 1-3-6 et 1-3-7.

Brevet allemand 35019, du 15 janvier 1885, et anglais 816, de 1884, à la FABRIQUE GANS ET C^{ie}, de Francfort. — Procédé de fabrication d'un acide β -naphtylaminedisulfureux et de l'acide β -naphtoldisulfureux correspondant.

On incorpore 10^{kg} de sulfate de β -naphtylamine à 30^{kg} d'acide sulfurique fumant à 20-30 p. 100 d'anhydride, et on chauffe à 110-140° jusqu'à ce qu'une tête se dissolve entièrement dans l'eau froide; on mélange le tout à 200^{lit} d'eau et on sature par le carbonate de chaux ou de baryte. L'acide libre obtenu de ces sels est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. On peut aussi l'obtenir en chauffant 10^{kg} de l'acide β -naphtylaminemonosulfureux peu soluble dans l'eau à 110°, avec 30^{kg} d'acide sulfurique à 66°, ou au bain-marie avec de l'acide fumant à 10 p. 100 d'anhydride jusqu'à ce qu'une tête diluée reste limpide.

Cet acide se transforme par diazotation en acide β -naphtol- γ -disulfureux : il est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, ses sels sont très solubles dans l'eau.

Brevet 46711, du 23 mars 1888, à L. CASELLA ET C^{ie}, cédé à la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS DE BERLIN et à la Fabrique de F. BAYER ET C^{ie}. — Procédé de fabrication d'une nouvelle couleur rouge.

Par le même procédé qui sert à transformer l'acide naphtolmonosulfureux F, du brevet 42112, en acide amidé, procédé décrit dans le brevet 43740, l'acide β -naphtol-

disulfureux du brevet 44079, peut se transformer en un acide que nous appelons β -naphthylamine- α -disulfureux, qui se distingue de ses isomères en ce qu'il donne avec le tétrazodiphényle une couleur rouge particulièrement résistante à la lumière et aux acides.

100% de β -naphtoldisulfite de soude sont chauffés 12 heures vers 200° avec 100% d'ammoniaque à 25 p. 100. Le produit de la réaction est précipité par un acide, et le sulfodérivé est précipité par cristallisation ; il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude.

Brevet 52724, du 16 septembre 1888, à EWER ET PICK. — Procédé pour préparer un nouvel acide naphthylamine- α - β -disulfureux et un acide naphtol- α - β -disulfureux correspondant.

On peut nitrer un sel sec de l'acide naphtaline-disulfureux du brevet 45229, ou bien traiter par 125 à 150% d'acide sulfurique à 20 p. 100 d'anhydride 50% de β -naphthylsulfite de soude sec, en terminant au bain-marie, refroidir à 10-15°, et y couler doucement 22%, 500 d'acide nitrique de densité 1,40, en maintenant la température au-dessous de 25° : au bout de 2 heures on coule dans l'eau et on isole l'acide nitro-disulfureux comme d'habitude. Les sels alcalins cristallisent bien ; le sel de potasse forme des aiguilles fines jaunâtres peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans la potasse. Le sel de soude lui ressemble.

La réduction a lieu en liqueur alcaline ou acide, par le zinc, le fer, etc.

Pratiquement, le produit brut de la nitration, diluée de 5 à 10 volumes d'eau est débarrassé partiellement d'acide sulfurique par un lait de chaux, et traité par la tournure de fer ou la poudre de zinc ; on sature par la chaux et on transforme en sel de soude ; par un acide on sépare le sel monosodique, peu soluble, en aiguilles blanches, à 2 molécules d'eau dont l'une s'élimine à 100°, l'autre au-dessus de 150°. Le sel monopotassique est très soluble. L'acide libre forme de belles aiguilles incolores. Le sel de baryte renferme 2 aq. ; le sel de cuivre est rouge brique et très peu soluble. Les sels de plomb et de zinc sont assez solubles.

Cet acide se distingue des autres en ce que son dérivé diazoïques, bouilli avec l'acide nitrique dilué, ne donne pas de couleur jaune, et d'autre part il s'unit mal aux composés diazoïques ou tétrazoïques. Il se transforme par diazotation et ébullition en un nouvel acide naphtoldisulfureux dont le sel monosodique cristallise en longues aiguilles incolores, peu solubles, à 2 aq. qui se dégagent à 110° ; l'acide libre fond à 221° ; le sel de baryte forme de longues aiguilles allongées et peu solubles ; avec le tétrazodiphényle on obtient un composé azoïque insoluble à froid dans les carbonates alcalins dilués (v. p. 617).

Brevet allemand en instance B, n° 9514, du 9 avril 1889, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé pour préparer l'acide naphthylamine-E-disulfureux.

Au lieu d'opérer la sulfoconjugaison avec de l'acide fumant à 23 p. 100 d'anhydride, on peut opérer avec de l'acide monohydraté à 90-110° ou même avec de l'acide à 60° remonté d'acide fumant, en empêchant la température de dépasser 110-120°.

Revendication. — Procédé pour préparer l'acide naphthylamine E-disulfureux du brevet allemand n° 45776, consistant à traiter la naphtaline à 90-110° soit par l'acide sulfurique monohydraté, soit successivement par l'acide anglais et par l'acide fumant, pour obtenir l'acide naphtalinedisulfureux. Celui-ci est ensuite nitré et réduit.

ACIDES NAPHTYLMINETRISULFUREUX

On en connaît deux :

Acide 1-2-4-7. — Il se prépare d'après le brevet allemand 22545, du 2 septembre 1882, et anglais 2178, de 1882, appartenant à l'usine de couleurs de Höchst.

L' α -naphtylamine est transformée d'abord en acides monosulfoconjugués; et on introduit une partie de l'acide peu soluble dans 3 à 4 p. d'acide sulfurique fumant à 40 p. 100 d'anhydride, en refroidissant avec de l'eau froide, puis on chauffe peu à peu ce mélange à 120°, ce qu'on maintient 6 à 10 heures. On verse le tout dans l'eau, on sature par un lait de chaux et on filtre; par évaporation on obtient le sel de chaux de l' α -naphtylaminetrisulfite.

Le brevet utilise ensuite ce sel à la préparation du dinitro- α -naphtolsulfite qui forme le jaune de naphtol S.

Acide 2-3-6-8. — Il se prépare d'après le brevet 27378, du 23 janvier 1883, à L. Landshoff, cédé à la Société par actions de Berlin; ce brevet, qui dépend en partie du brevet 22547 (p. 567), revendique la préparation des acides β -naphtylaminesulfureux, par l'action sur les naphtolsulfites alcalins correspondants du gaz ammoniac pendant 12 heures à 240-250°, sans pression, dans des cylindres en fer munis d'agitateurs. Il n'est pas autrement décrit. Fondu avec de la soude aqueuse, il donne un β -amidonaphtoldisulfite (brevet allemand 53023, du 7 septembre 1889, et anglais 15175, de 1889, à la Fabrique de Höchst).

ACIDES DIAMIDONAPHTÈNESULFUREUX

Ces acides ont été obtenus par Witt, en réduisant les dérivés azoïques des acides naphtylaminesulfureux : on dissout 1^{er} de dérivé azoïque dans 10 à 20^{es} d'eau à l'ébullition, et on ajoute d'un coup, hors du feu, 6^{es} mesurés d'avance, d'une solution de 40^{er} de chlorure stanneux dans 100^{es} d'acide chlorhydrique pur de densité 1,19; la réaction est presque instantanée, souvent tumultueuse. On ne connaît pas toujours avec certitude la place que prend le deuxième groupe Az II²; c'est en général la place 4 pour les dérivés de l' α -naphtylamine et celle 1 pour ceux de la β : aussi ne désignerons-nous ces composés que d'après l'acide naphtylaminesulfureux qui a servi à préparer le dérivé azoïque dont ils dérivent.

En outre, nous mentionnerons un acide de Nietzki et Zübelen, dérivé par réduction d'un acide nitronaphtionique et qui se combine à l'acide chlorhydrique en un monochlorhydrate cristallisé, incolore : les groupes Az II² sont en 1 et 5, le groupe SO³II en 4.

Acide de Bronner. — On part du brun doré qui se réduit assez vite; l'acide diamidonaphtène-sulfureux se dépose déjà à chaud. On le redissout dans l'acétate de soude, on précipite par l'acide chlorhydrique, on filtre à la trompe, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther. L'acide forme une poudre cristalline à peine soluble dans l'eau et sa formule est C¹⁰H⁵(Az II²)²SO³H, Az II² étant en 1 et 2, le SO³II en 6.

Sa solution alcaline brunit rapidement à l'air; le ferricyanure la brunit, puis la colore en jaune pur. Le perchlorure de fer donne un précipité vert sale, sauf en présence d'acides minéraux.

La soude caustique précipite de sa solution le sel de soude en houppes brillantes.

En dissolvant l'acide dans l'acétate de soude et l'acide acétique, et ajoutant une solution bisulfite de phénanthraquinone, puis chauffant lentement au bain-marie, la liqueur se trouble et laisse déposer une bouillie de cristaux jaune citron de naphtophénanthrazine sulfoconjuguée, soluble dans l'acide sulfurique en rouge violacé; mais on peut caractériser encore plus sûrement que par cette

coloration ce composé, par la formation d'curhodols ; on fond ce produit (quelques centigrammes suffisent) dans un creuset d'argent avec de la potasse ; on dissout dans l'eau, on acidule cette solution jaune ; il se sépare des flocons bruns gélatineux qui se dissolvent en bleu outremer dans l'acide sulfurique et que l'eau précipite lentement en sulfate rouge cerise.

Acide δ ou F, 2-7. — On obtient après réduction une solution claire qui ne laisse déposer à froid que quelques flocons ; l'acide se sépare en flocons gélatineux par addition d'acide chlorhydrique concentré ; et on peut l'obtenir cristallin en ajoutant du sel marin avant l'acide. On le purifie par dissolution dans l'acétate de soude et précipitation par l'acide chlorhydrique : c'est une poudre grise. Il a pour formule AzH^2 , 1 et 2 : SO_3H , 7.

L'acide est assez soluble dans l'eau, surtout à l'état gélatineux. Vis-à-vis des oxydants ou des alcalis il se comporte comme le précédent, sauf que la soude ne précipite pas le sel de soude de ses solutions. En solution acide il réduit rapidement le nitrate d'argent. La réaction de l'azine a lieu comme avec l'acide précédent ; le sel de soude de l'azine sulfoconjuguée se dissout en rouge violacé dans l'acide sulfurique ; l'eurhodol qui en dérive se dissout dans l'acide sulfurique en violet pur, et l'eau en précipite un sulfate rouge brun.

Acide γ, de Dahl n° 3 ou 2-5. — Sa combinaison avec le diazobenzol laisse déposer déjà à chaud un acide cristallin que l'on purifie par dissolution dans l'acétate de soude et précipitation par l'acide chlorhydrique. Il forme des lamelles brun clair chatoyantes. Il a pour constitution AzH^2 , 1 et 2 : SO_3H , 5.

L'acide est peu soluble dans l'eau, plus cependant que celui β. La solution aqueuse réduit le nitrate d'argent et donne avec le perchlorure de fer une couleur vert émeraude superbe, puis un dépôt vert foncé. La dissolution dans les alcalis brunit lentement.

L'azine correspondante est violette sur l'acide sulfurique et orange par dilution. L'eurhodol correspondant est orange sur la potasse, violet noirâtre sur l'acide sulfurique, et par dilution avec l'eau donne une solution rouge cerise dont le sulfate se précipite en flocons rouge sale.

Acide naphtionique. — Witt a obtenu son produit amidé en réduisant le rouge Congo, dissous dans un peu d'eau chaude, par l'ammoniaque et la poudre de zinc ; la décoloration est presque immédiate ; par refroidissement, la presque totalité de la benzidine cristallise et est filtrée à la trompe, puis lavée à l'eau froide, puis redissoute dans l'alcool pour la débarrasser de l'excès de zinc. La liqueur aquusc renferme l'acide diamidonaphtènesulfureux, de formule AzH^2 en 1 et 2, SO_3H^+ : il est extrêmement instable ; on peut facilement le convertir en azine en acidulant sa solution brute et chaude par l'acide acétique et ajoutant la solution bisulfite de phénanthraquinone ; la liqueur se prend au bout d'un moment en une bouillie de fines aiguilles jaune citron, solubles dans l'eau pure bouillante et dans l'alcool faible en jaune citron à fluorescence vert grisâtre, anhydres au-dessus de 100°, et devenant alors oranges ; l'acide sulfurique dissout ce sel en violet, passant à l'orangé vif par dilution. L'acide libre forme des flocons orangés, devenant peu à peu cristallins. L'eurhodol correspondant donne avec l'acide sulfurique une coloration bleu indigo qui, par l'eau, passe au carmin feu, avec formation subite d'un précipité cristallin.

Acide naphtylamine-disulfureux α. — En réduisant sa combinaison avec le diazobenzol, on obtient une solution claire même à froid; l'acide chlorhydrique en précipite des cristaux que l'on purifie par dissolution dans l'eau chaude et précipitation par l'acide chlorhydrique et le sel. L'acide est très soluble dans l'eau bouillante; sa solution laisse déposer par le chlorure de calcium de petits prismes de sel acide de chaux; on obtient de même le sel acide de baryte; leur solution réduit les sels d'argent et brunit lentement à l'air en présence des alcalis; elle a une belle fluorescence verte qui disparaît par les acides minéraux. Le perchlorure de fer donne une belle couleur vert émeraude intense.

La réaction des azines donne le sel de soude de l'acide naphtophénanthrazinedisulfureux en masse gélatineuse jaune citron, presque transparente et incristallisable; par l'acide sulfurique on a une coloration rouge pourpre passant par l'eau à l'orange; l'eurhodol correspondant est tout à fait insoluble dans l'eau; il se dissout dans l'acide sulfurique en bleu verdâtre qui passe par l'eau au violet, au grenat, après quoi l'eurhodol se précipite en flocons jaune brun.

Brevet français 208526, du 29 septembre 1890, à la MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES. — Procédé pour la préparation d'acides diamidonaphthaline-β-disulfureux.

La naphtaline est transformée en acide disulfureux; on refroidit à 0°, on ajoute de l'acide sulfurique fumant à 60 p. 100 d'anhydride et un mélange d'acide sulfurique et nitrique; puis on coule dans l'eau et on ajoute à l'ébullition du sel jusqu'à 25° B.; on sépare le dinitronaphtaline- α -disulfite de soude incolore; on sature de sel jusqu'à 30-35° B. et on laisse refroidir; on recueille les cristaux jaunes de sel β. On réduit ces acides par le fer et l'acide acétique. On peut aussi réduire d'abord le mélange, puis aciduler par l'acide chlorhydrique à l'ébullition; l'acide β se dépose; l'acide α cristallise par refroidissement après addition de sel.

On peut aussi nitrer le naphtaledisulfite de soude préparé au préalable, ou sulfoconjuguier, puis nitrer l'acide nitronaphtaline-β-sulfureux.

L'acide α est très soluble dans l'eau; son sel de soude se dissout dans 55 parties d'eau; son sel de potasse est assez soluble, son sel de baryte est peu soluble. Par le nitrate de soude il donne non un dérivé diazoïque, mais une sorte de dérivé imidé. L'acide β est peu soluble, son sel de soude se dissout dans 21 parties d'eau; son sel de potasse est très soluble; le sel de baryte est peu soluble. Il se transforme par l'acide azoteux en dérivé tétrazoïque jaune, susceptible de fournir des matières colorantes.

Brevet allemand C 3414, du 28 août 1890, de L. CASSELLA et C°. — Procédé de préparation de l'acide diamidonaphthaline-β-disulfureux.

Le sel de chaux de l'acide naphtaline-β-disulfureux est dissous à 0-10° dans l'acide sulfurique, et traité par le mélange sulfonitrique; après trois jours à la température ordinaire, on coule dans l'eau. On transforme en dinitronaphtaline-β-disulfite de soude qu'on précipite par le sel marin en petits cristaux jaunes; on le réduit par le fer et l'acide acétique. L'acide diamidonaphthaline-β-disulfureux est incolore et très peu soluble dans l'eau; dans les eaux mères on trouve un acide probablement isomère.

On peut aussi, dans la pratique, partir du mélange d'acides-α et β-naphtaline-disulfureux brut d'Ebert et Merz, en attaquant la naphtaline par 5 parties d'acide sulfurique monohydraté réel, refroidissant à 0°, puis ajoutant de l'acide sulfurique fumant et du mélange sulfonitrique; on dilue d'eau, on sature de sel à 25° B.; à l'ébullition, on filtre chaud le sel α qui se dépose; par le refroidissement, le sel β cristallise, surtout après avoir saturé de sel. Le sel peut être remplacé par du sulfate de soude.

Brevet L 6271, du 21 septembre 1890, à LANGE, d'AMERSFOORT (Hollande). — Procédé de préparation de l'acide éthénynaphthénediaminesulfureux.

L'acide orthonaphthénediaminesulfureux décrit *Berichte*, t. XIX, p. 1720, est mélangé d'anhydride acétique, d'acétate de soude desséché et d'assez d'acide acétique cristallisble pour fluidifier la masse; on chauffe au bain-marie, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et on chauffe encore une ou deux heures; on essore le produit qu'on lave.

Cet acide forme des aiguilles déliées, incolores, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Les revendications indiquent encore l'emploi du chlorure d'acétyle, ou le remplacement de l'acide chlorhydrique par une élévation de température à 180-200°.

NAPHTOLS

Les naphtols sont au nombre de deux, α et β , suivant la position des hydroxyles. Ces hydroxyles se distinguent de ceux des phénols benziniques en ce qu'ils sont plus facilement remplaçables; c'est ainsi qu'en chauffant les naphtols avec l'ammoniaque ou les dérivés substitués, on obtient facilement les naphtylamines. Le β -naphtol donne avec l'acide sulfurique une sorte d'éther, d'acide naphtylsulfurique; par l'acide sulfurique faible ou chlorhydrique les naphtols se transforment en oxydes de naphtyle; ils donnent des dérivés acétylés avec l'anhydride acétique. Ils existent tous deux dans le goudron de houille.

α -naphtol. — Il est à peine soluble dans l'eau froide, peu dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, et bout à 278-280°; il est très volatil avec la vapeur d'eau; il forme des aiguilles brillantes fondant à 94°; sa densité à 4° est de 1,224.

L'acide sulfurique le transforme en acide α -naphtolsulfureux.

Le perchlorure de phosphore donne un phosphate trinaphtylique, cristallin, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther et le chloroforme, et fondant à 145°.

Le sodium et l'acide carbonique engendrent l'acide oxynaphtylcarbonique fusible à 186°.

L'iode d'éthyle réagit sur le naphtol en présence de potasse et forme le naphtolate d'éthyle ou éthynaphtol $C^{10}H^7.O.C^2H^5$, liquide bouillant à 270, 280°, corrigé, et volatil avec la vapeur d'eau. L'éther méthylique correspondant s'obtient aussi en chauffant 3 p. d' α -naphtol, 3 p. d'alcool méthylique et 4 p. de chlorure de zinc à 180-200° ou mieux en chauffant 25 p. de naphtol avec 25 p. d'alcool méthylique absolu et 10 p. d'acide sulfurique concentré, à 140° au réfrigérant à reflux sous une colonne de mercure (Gattermann); c'est une huile aromatique de densité 1,0964 à 14° par rapport à l'eau à 4° et bouillant à 265, 269° corrigé.

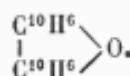
Le chlorure d'acétyle, ou bien l'acide acétique à 200°, donne avec l' α -naphtol l'acetyl- α -naphtol, fusible à 46°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, et décomposé, par la distillation avec la vapeur d'eau, en α -naphtol et acide acétique.

Le chloroforme et la potasse développent avec l' α -naphtol une coloration bleue.

En chauffant l' α -naphtol avec l'acide sulfurique dilué, ou en faisant passer un

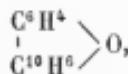
courant de gaz chlorhydrique dans de l' α -naphtol fondu, on obtient l'oxyde de naphthyle ($C^{10}H^6$) $_2O$ fusible à 140° et volatil sans décomposition. Il est peu soluble dans l'alcool froid et l'acide acétique, assez soluble dans l'éther et la benzine, et s'unit à 2 molécules d'acide picrique en une combinaison fusible à 145°.

Distillé avec 3 p. de bioxyde de plomb, il donne 7 p. 100 d'oxyde d' α -dinaphthylène,



qui fond à 181°, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone, et se combine à 2 molécules d'acide picrique en aiguilles rouge foncé, fusibles à 171°.

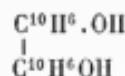
Dans les mêmes conditions, un mélange de phénol et d' α -naphtol donne le composé



fondant à 178° et distillant au-dessus de 350°, dont la combinaison avec 2 molécules d'acide picrique fond à 163°.

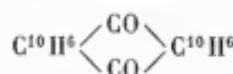
Le chlorure de chaux avec la solution d' α -naphtol développe une coloration violet foncé, et il se forme des flocons violets, devenant bruns par la chaleur, et qui se décolorent par l'ammoniaque.

Le perchlorure de fer donne un trouble laiteux et la liqueur se colore en violet, avec dépôt de flocons violets de dinaphtol



fondant vers 300°; la chaleur accélère sa formation.

Le mélange d'acide sulfurique et oxalique, à 125-130°, engendre la naphtanthraquinone



L' α -naphtol en présence d'acide chlorhydrique colore le bois de sapin en vert, puis en brun rouge sous l'influence de la lumière.

Les alcalis fixes dissolvent l' α -naphtol en donnant des sels cristallisés, qui sont décomposés par l'acide carbonique ou par le sel ammoniac.

β -naphtol. — Il cristallise en petites lamelles très brillantes ou en tables rhombiques presque inodores, fondant à 123° et bouillant à 285-286° presque sans décomposition. Sa densité à 4° est de 1,217.

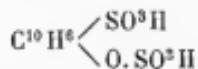
Il est peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Il se sublime très facilement; il est légèrement volatil avec la vapeur d'eau à 100° et se distille parfaitement bien avec la vapeur d'eau surchauffée.

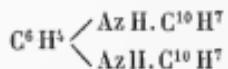
Traité par 1 1/2 à 2 p. d'acide sulfurique concentré, en refroidissant, il se transforme en acide β -naphthylsulfurique inconnu à l'état libre et pur; les sels de

potassc et de soude forment de petites lamelles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et décomposées par l'acide chlorhydrique en β -naphtol et acide sulfureux. Le sel de soude est stable en solution légèrement alcaline; par distillation sèche il fournit du β -naphtol et de l'acide sulfureux; chauffé avec le sulfoinate de soude, il donne l'éthynaphtol; avec le β -naphtol, l'oxyde de dinaphthyle. Il ne se combine pas aux dérivés diazoïques. Par nitration il engendre le dinitro- β -naphtol. On obtient le même acide en dissolvant le β -naphtol dans le sulfure de carbone et le traitant par 1 molécule de chlorhydrine sulfurique. La chaleur transforme l'acide β -naphthylsulfurique en acides β -naphtolsulfurieux isomériques; on arrive au même résultat en chauffant le mélange de β -naphtol et d'acide concentré; l'acide fumant à 100-110° engendre les dérivés disulfoconjugués et à 140° les trisulfoconjugués.

Si dans la préparation précédente on emploie deux molécules de chlorhydrine sulfurique, on obtient un composé mixte.



Le β -naphtol chauffé avec de l'ammoniaque en vase clos, se transforme en β -naphtylamine avec un peu de β -dinaphtylamine; si l'on opère avec l'acétate d'ammoniaque (ou l'acétanide), il se forme aussi l'acéto- β -naphthalide. Avec les ammoniaques composées on obtient les naphtylamines substituées. La métaphénylène diamine, par exemple, chauffée à l'état de chlorhydrate en tube scellé à 200° avec le β -naphtol, engendre un composé :



cristallisant de l'alcool en aiguilles violettes fusibles à 127°.

L'acide nitreux donne un seul nitroso- β -naphtol.

L'iode d'éthyle en présence des alcalis transforme le naphtol en éther éthylique, fusible à 33° et bouillant à 274°; l'éther méthylique fond à 72°, leur odeur est agréable et se rapproche de celle de l'ananas.

Le perchlorure de phosphore produit le phosphate de naphtyle, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, et fusible à 108°.

En chauffant le β -naphtol avec trois fois son poids d'oxyde de plomb, il se forme l'oxyde de β -dinaphthylène $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{cases} \text{O} \\ \text{C}^{10}\text{H}^6 \end{cases}$, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine, cristallisé en lamelles ou aiguilles fusibles à 161°, et se combinant avec 2 molécules d'acide picrique en un composé fondant à 135°.

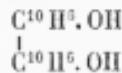
Par l'ébullition avec 15 à 20 p. d'acide sulfurique de densité 1,40 (bouillant à 124°) pendant 7 à 8 heures, il se forme l'oxyde de β -naphtyle ($\text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}$) fondant à 296°, bouillant au-dessus de 360°, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine, et dont le picrate fond à 123°.

L'action successive du β -naphtol, de l'acide chlorhydrique et de la lumière solaire ou diffuse colore le bois de sapin en vert, comme avec l' α -naphtol, mais avec plus de rapidité.

Le chlorure de chaux donne avec la solution aqueuse de β -naphtol une colo-

ration jaunâtre faible qui disparaît par un excès de réactif; si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se sépare à chaud des flocons jaunes.

La solution aqueuse de β -naphtol donne avec le perchlorure de fer une faible coloration verte, puis un trouble, et peu à peu se séparent des flocons blancs qui ne changent pas de couleur même après un temps assez long, et se colorent en brun par la chaleur. En solution éthérée, on obtient le β -dinaphtol :



éristallisé en lamelles blanches brillantes fusibles à 218°.

L'iode dans une solution sodique, détermine un précipité jaunâtre de naphtol iodé, utilisé en thérapeutique (brevet allemand 49739, du 9 mars 1889, de F. Bayer d'Elberfeld). On peut titrer le β -naphtol d'après cette réaction en dissolvant 3-4 g du produit dans 4 molécules de soude pour 1 de naphtol, diluant à 250 ou 500 cc; on chauffe 5 à 10° à 60°, on ajoute un excès d'iode normal déeime; on filtre, on acidule par l'acide sulfurique et on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude : pour 1 p. en poids d'iode on compte 0,37843 de β -naphtol, 1 molécule de celui-ci correspondant à 3 atomes d'iode (Messinger et Vortmann).

Fabrication. — Les naphtols se préparent par fusion aux alcalis des naphtyl-sulfites correspondants, préalablement séparés. On emploie un mélange de potasse et de soude caustiques ou la soude seule (2 p. pour une de sel); on les divise assez finement, on en fait, avec un peu d'eau et du naphtyl-sulfite, une pâte qu'on chauffe doucement à l'air libre, puis sous un couvercle supportant une pression de quelques atmosphères, qu'on pose lorsque la masse commence à se boursoufler, en chauffant vers 280-300°.

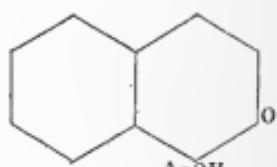
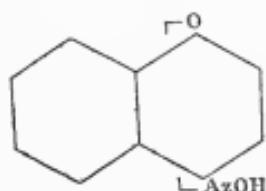
On reprend ensuite par l'eau, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique, on recueille le naphtol qui se sépare, et on le distille à feu nu ou dans un courant de vapeur d'eau; on le fait fondre et on le coule en pain, ou on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Les naphtols sont généralement assez purs dans le commerce; on les juge à l'aspect du produit, au point de fusion et à la solubilité dans les alcalis qui doit être à peu près complète.

En dehors de la fabrication des matières colorantes, le β -naphtol jouit d'une grande vogue comme antiseptique.

NITROSONAPHTOLS

L'action de l'acide nitreux sur les naphtols engendre des dérivés nitrosés ou plutôt des isomères de la classe des quinonoxines. Les dérivés nitrosés renferment un groupe AzO substitué à l'hydrogène, tandis que ces dérivés ont pour constitution :



On les obtient, en effet, par l'ébullition d'une solution alcoolique d' α ou β -naphtoquinone avec le chlorhydrate d'hydroxylamine.

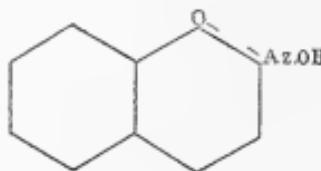
Pour préparer les nitroso- α -naphtols, on fait chauffer à l'ébullition 1 p. d' α -naphtol avec 4 p. de chlorure de zinc et 6 p. d'alcool, et on ajoute la solution d'une demi-partie de nitrite de soude; on laisse bouillir vivement pendant 2 à 3 heures, puis on abandonne au repos. Il se sépare un sel rouge de zinc et de β -nitroso- α -naphtol puis peu à peu il se dépose par de fines aiguilles de α -nitroso- α -naphtol; on filtre à la trompe et on lave avec un peu d'alcool.

Le liquide filtré renferme l' α -nitroso- α -naphtol avec un peu de naphtol non attaqué; par l'addition de 2 à 3 volumes d'eau, le premier se précipite et peut être isolé par filtration des eaux mères dont le naphtol cristallise ensuite.

Le produit resté sur le filtre est un mélange des deux isomères que l'on traite par la potasse alcoolique; on filtre pour séparer le sel de potasse du dérivé β -nitrosé, qui est lavé à l'alcool, redissous dans l'eau chaude et décomposé par un acide; l'eau mère est traitée par l'eau et l'acide chlorhydrique et fournit l'isomère α -nitrosé.

L' α -nitroso- α -naphtol est celui dont nous avons donné la formule; il cristallise en aiguilles décomposables à 190°, est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'alcool méthylique et l'acétone, peu soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, le toluène ou la benzine chaude; il ne s'en volatilise que des traces avec la vapeur d'eau.

Le β -nitroso- α -naphtol a pour formule :



Il cristallise en petites aiguilles jaunes fondant à 152°, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, très solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'acétone et l'acide acétique cristallisables; il colore en rouge intense l'acide sulfurique concentré.

C'est la *gambine R* de Höchst, pâte jaune verdâtre, peu soluble dans l'eau, soluble en jaune dans l'alcool et les alcalis, en brun dans l'acide sulfurique concentré; elle donne des verts sur les tissus mordancés au fer.

100 p. d' α -naphtol donnent 40 p. environ de dérivé α et 50 de β .

Ces deux dérivés fournissent avec les réducteurs les amidonaphtols correspondants; avec le ferricyanure de potassium alcalin on obtient les nitro- α -naphtols correspondants; l'acide nitrique engendre un seul dinitronaphthol, le jaune de Martius, qui est par conséquent $\text{C}_1^{\text{NO}_2}\text{H}_2^{\text{NO}_2}\text{O}_2\text{N}=\text{O}_2^{\text{NO}_2}$; il se forme ensuite de l'acide phthalique.

Nitroso- β -naphthol. — Nous avons donné plus haut sa formule.

On le prépare en dissolvant dans 120 p. d'alcool bouillant, 20 p. de β -naphtol et 13 p. de chlorure de zinc, puis ajoutant une solution aqueuse concentrée de

10 p. de nitrite de soude. Le liquide rougit et laisse après une courte ébullition déposer le sel brun rouge de zinc et de nitrosonaphtol; après quelques heures on le filtre, on le lave à l'alcool, on le met en suspension dans 200 p. d'eau, on ajoute une lessive de 20 p. de soude, et on laisse digérer jusqu'à ce que tout soit transformé en sel de soude vert et cristallisé; on laisse refroidir, on filtre, on lave avec un peu d'eau froide et on décompose par l'acide chlorhydrique; on filtre, on lave et on purifie par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide sulfurique. Le rendement est de 110 à 115 p. 100 de β -naphtol.

Il est très soluble dans l'éther, l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool chaud, soluble dans 42 p. d'alcool à 13°, et cristallise en lamelles mièces fondant à 109°,5; il se volatilise avec la vapeur d'eau; il est peu soluble dans l'eau lorsqu'il est impur, il se redissout facilement dans l'eau bouillante. L'acide nitrique dilué le transforme en nitronaphtol. Le sulfhydrate d'ammoniaque le réduit en amidonaphtol.

C'est la *gambine Y* de Hochst, pâte vert olive, peu soluble dans l'eau en jaune, soluble dans les alcalis en jaune avec fluorescence jaune verdâtre, dans l'alcool en orange, dans l'acide sulfurique en brun foncé; elle donne des verts sur tissus mordancés au fer.

Le sel de potasse cristallise dans l'alcool faible en lamelles vertes à reflets métalliques; le sel de soude est très peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et la soude faible.

Les nitrosonaphthols se dissolvent dans les carbonates alcalins et sont totalement précipités par l'acide carbonique; ils se redissolvent quand on chauffe le liquide. Le β -nitroso- α -naphtol et l' α -nitroso- β -naphtol donnent avec les sels de nickel un composé décomposable par l'acide chlorhydrique, et avec les sels cobalteux dissous dans l'alcool un composé qui résiste aux acides concentrés, aux alcalis, aux agents oxydants ou réducteurs, et n'abandonne le cobalt qu'au sulfhydrate d'ammoniaque; sur cette réaction est basée une méthode de séparation quantitative du nickel et du cobalt.

Les nitrosonaphtholsulfites se préparent avec les naphtolsulfites et sont décrits plus loin.

NITRONAPHTOLS

On en connaît trois :

Le dérivé 1-2 ou β -nitro- α -naphtol fond à 128° et est volatil avec la vapeur d'eau; il s'obtient avec la nitronaphtaline fusible à 144° ou le nitrosonaphtol correspondant; Nöting et Wild l'ont préparé par l'ébullition de la solution de nitrate de diazo- α -naphtaline.

Le dérivé 1-4 ou α -nitro- α -naphtol se prépare avec la nitronaphtylamine fusible à 191°, avec le nitrosonaphtol correspondant, ou en oxydant la nitronaphtaline, mélangée intimement avec 2 p. 1/2 de chaux hydratée, 3/4 p. de potasse et un peu d'eau, par un courant d'air passant dans la masse chauffée à 140° pendant 10 à 12 heures. Ce mélange lessivé à l'eau et traité par un acide laisse déposer des flocons jaunes de nitronaphtol, mais le rendement est faible. Il ne se volatilise pas avec la vapeur d'eau, il se dissout dans l'alcool, l'acide

acétique, et un peu dans l'eau chaude ; il cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 164°. Il donne avec les alcalis des sels cristallisés, jaunes et solubles dans l'eau, jouissant de propriétés tinctoriales ; on a vendu le sel de soude sous le nom de *jaune français*, *jaune Campobello* ou *d'acide chryséique*, pour teindre la laine en jaune d'or.

Enfin le dérivé 2-4 ou α -nitro- β -naphtol s'obtient par la nitro-acéto- β -naphthylamine ou par le nitrosonaphtol correspondant, est très soluble dans l'alcool chaud et cristallise en aiguilles fusibles à 103° ; son sel de soude est cristallisé en aiguilles rouges insolubles dans la soude caustique faible.

DINITRONAPHTOLS

On ne connaît bien que le dérivé 1-2-4 ou *jaune de Martius*, qui s'obtient en traitant les deux nitro ou nitroso- α -naphtols par l'acide nitrique, ce qui prouve sa constitution.

On l'a obtenu au début en nitrant l' α -naphtol (Dale, Caro et Martius, brevet anglais 2785, du 9 novembre 1864), en traitant le chlorhydrate d' α -naphthylamine par le nitrite de soude, puis chauffant avec de l'acide nitrique, ou en nitrant l'acide α -naphtoldisulfureux ou les nitronaphhtols. Le meilleur rendement s'obtient en nitrant l'acide naphtoldisulfureux 1-2-4, ou en faisant l'acide α -naphtolsulfureux de Schaeffer qu'on traite par les nitrites, puis par l'acide nitrique chaud.

Le dinitronaphtol est peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, et fond à 138°. Il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau. L'acide nitrique concentré et froid le dissout sans décomposition ; à chaud il le transforme en acides phthalique et oxalique ; en solution sulfurique il donne le trinitro-naphtol. Le cyanure de potassium engendre l'acide naphtylpurpurique et de l'indophane, en liqueur aqueuse ; en solution alcoolique, seulement l'acide naphtylpurpurique, comparable à l'acide isopurpurique.

C'est un acide assez énergique qui décompose les carbonates. Les sels sont oranges et solubles dans l'eau ; un excès de potasse ou de soude les précipite. Le sel de soude $C^{10}H^5(AzO^2)^2O Na + H^2O$ cristallise en petites aiguilles oranges très solubles. Le sel de chaux $(C^{10}H^5Az^2O^5)^2Ca + 6aq.$ forme une poudre jaune cristalline, peu soluble dans l'eau. On le trouve dans le commerce, sous les noms de *jaune de Martius*, *jaune de Manchester* ; leur solution orange donne par l'acide chlorhydrique un précipité jaune soufre de dinitronaphtol ; un échantillon de laine teinte de ce produit, enveloppé dans un papier et chauffé à 120°, cède la couleur à ce papier par volatilisation. Le sel ammoniacal cristallise de l'eau bouillante en fines aiguilles peu solubles à 1 molécule d'eau. Le sel d'argent est un précipité rouge ; avec l'iode d'éthyle il donne le dinitronaphtolate d'éthyle fusible à 88° et insoluble dans l'eau, cristallisant de l'alcool en aiguilles.

Le dérivé sulfoconjugué du dinitronaphtol ou *jaune de naphtol S*, *jaune acide S*, est une couleur assez employée. On l'obtient d'après le brevet allemand 40785 du 28 décembre 1879, et anglais 5305, de 1879, appartenant à la fabrique badoise d'aniline et de soude, et qui revendique :

1^o Procédé pour préparer les acides sulfoconjugués de l' α -naphtol, et surtout le trisulfo, qui par traitement avec l'acide nitrique donne non pas le dinitronaphtol, mais ses dérivés sulfoconjugués;

2^o Procédé de préparation des acides nitrosulfureux de l' α -naphtol et spécialement d'acides dinitronaphtholsulfureux par nitration des acides naphtolsulfureux ci-dessus mentionnés.

D'après ce brevet, l'acide naphtoltrisulfureux préparé comme nous le verrons plus loin (page 619), en partant de 10% d' α -naphtol, et brut, c'est-à-dire mélangé d'acide sulfurique, est dilué d'eau au volume de 400 litres, et mélangé peu à peu dans une auge en grès avec 25% d'acide nitrique de densité 1,38, en veillant à ce que la température ne dépasse pas 30°; au bout de quelque temps il se dépose une abondante cristallisation d'acide dinitro- α -naphtolmonosulfureux, tandis que des isomères et un acide disulfureux restent dissous. Les cristaux essorés sont transformés directement en sels de soude ou d'ammoniaque qu'on livre au commerce. L'eau mère est saturée par la chaux, filtrée, évaporée, et les sels de chaux vendus directement ou transformés en sels de soude ou d'ammoniaque.

On peut aussi opérer la nitration avec un nitrate alcalin.

Outre les sels indiqués, on a vendu aussi le sel de potasse.

L'acide libre est assez soluble dans l'eau, surtout chaude, et son pouvoir colorant est considérable ; il forme de longues aiguilles jaunes. Il est enlevé de sa solution par l'éther qu'il colore à peine : ce dernier se colore en jaune intense par l'ammoniaque qui rassemble de nouveau la couleur. Le sel de potasse est à peine soluble dans l'eau froide, mais se dissout bien dans l'eau chaude ; il est si peu soluble qu'il se dépose par l'addition de l'acide à une solution de sulfate de potasse. Il forme des croûtes cristallines jaune citron ; par la chaleur, il rougit puis détone. L'acide sulfurique concentré le transforme en un sel jaune doré, acide, plus soluble.

Le sel de soude est très soluble ; les sels d'ammoniaque, de baryte et de plomb sont très peu solubles.

Le chlorure stanneux, 30% dans 200cc d'eau et 50% d'acide chlorhydrique pour 10% de jaune, réduit l'acide en acide nitroamidonaphtholsulfureux, lamelles jaunes peu solubles dans l'eau même bouillante, solubles dans les alcalis en rouge sang. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en acide diamidé.

La constitution de cet acide est celle du binitronaphtol 4-2-4, avec le groupe SO₃H en 7.

On l'obtient par la nitration des acides naphtolsulfureux 4-7 (Liebmam et Studer, brevet anglais 7128, de 1887), 4-4-7 naphtoldisulfureux (Dahl, brevet allemand 41037), 4-2-7 naphtoldisulfureux (Seltzer, brevet 20,716).

Un acide dinitronaphtholsulfureux évidemment identique a été breveté par la fabrique de couleurs de Höchst (brevet 22545, du 2 septembre 1882) en dissolvant dans 30% d'eau bouillante 10% de α -naphthylaminetrisulfite de chaux, 3 à 4% de nitrite de soude, 6% de nitrate de soude puis ajoutant une solution également bouillante de 8% d'acide sulfurique concentré et 8% d'eau. On continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote, et on neutralise

au carbonate de potasse. La bouillie cristalline de sel de potasse est pressée et recristallisée.

Ch.-A. Seltzer a breveté (n° 20716, du 20 janvier 1882) la production de l'acide dinitronaphtolsulfureux par l'action de l'acide nitrique sur un acide nitroso- α -naphtholdisulfureux obtenu par l'acide nitreux et le produit de la réaction de l'acide pyrosulfurique et du naphtol. Le même procédé a été breveté par J. Levinstein, en Angleterre (brevet anglais 5692, du 30 novembre 1882).

En nitrant à chaud l'acide naphtolsulfureux 1-5 nitrosé, on obtient un acide dinitronaphtolsulfureux $\text{OH}_1, \text{SO}^3\text{H}_3, \text{AzO}^2$ 2 et 4, dont la solution aqueuse précipite par la potasse caustique en lamelles brillantes jaune d'or.

Wallach et Wichelhaus ont obtenu par l'action de l'acide nitrique sur une solution alcoolique de β -naphtol un dinitro- β -naphtol fusible à 195°, cristallisé en aiguilles jaune vif, peu soluble dans l'eau chaude et l'alcool, très soluble dans l'éther et le chloroforme; l'ammoniaque à 140° le transforme en dinitro- β -naphthylamine. Les sels de potasse de soude forment des aiguilles jaunes peu solubles. Il a pour constitution $\text{OH}_3, \text{AzO}^2, 1-6$.

En nitrant l'acide β -naphtolsulfureux de Bayer (brevet allemand 18027 et anglais 1225, de 1881, à la fabrique d'Elberfeld), on obtient le jaune de crocéine qui n'est plus dans le commerce. 10% de sel de soude neutre cristallisé avec l'alcool, du naphtolsulfite de Bayer, sont dissous dans 20% d'eau, et après qu'on a chassé l'alcool combiné par l'ébullition, on laisse refroidir à 40-50° et on ajoute 15% d'acide nitrique à 50 p. 100. Au bout de quelques jours à une température de 30-40°, l'opération est complète, on sature par le carbonate de potasse et on recueille le sel de potasse qui se précipite. C'est un acide diinitronaphtolsulfureux dont la place des groupes AzO^2 est inconnue, et dont le pouvoir tinctorial est si faible qu'on a dû l'abandonner.

Enfin sous le nom de jaune brillant, la Compagnie Schöllkopf a breveté, en Allemagne, sous le n° 40571 et à la date du 23 décembre 1885, un produit découvert par Mesching en 1884 et obtenu par l'action de l'acide nitrique sur un acide α -naphtholdisulfureux. Pour préparer ce dernier, on nitre l'acide α -naphthylsulfureux et on réduit le mélange des deux acides obtenus (1-5 et 1-8); l'un des deux acides naphtylaminesulfureux (1-8) donne un sel de soude peu soluble qu'on sépare ainsi, et constitue l'acide S; par l'acide azoteux en solution aqueuse bouillante il fournit l'anhydride de ce nouvel acide naphtolsulfureux. On le traite au bain-marie par 3 p. d'acide sulfurique à 10 p. 100 d'anhydride jusqu'à ce que tout soit soluble dans l'eau, transformé en acide disulfureux 1-4-8, identique à celui du brevet 45776; enfin pour obtenir le jaune brillant on dissout 100% de ce naphtoldisulfite de soude dans 200 litres d'eau et on y laisse lentement couler 60% d'acide nitrique à 40°B.; on chauffe à 60-70°; la couleur se sépare et est purifiée par cristallisation. C'est une poudre jaune, ne détonant pas par la chaleur, soluble dans l'eau en jaune; l'acide chlorhydrique fait pâlir la solution; la soude donne un précipité orange soluble à chaud. Il a pour constitution $\text{OH}_1, \text{AzO}^2 2 \text{ et } 4, \text{SO}^3\text{H}_8$.

TRINITRONAPHTOLS

En traitant l' α -dinitronaphtol ou jaune de Martius par l'acide nitrique, ou la bromotrinitronaphthaline par la soude, on obtient un trinitronaphtol qui cristallise de sa solution acétique en lamelles jaune clair fusibles à 177°, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et la benzine, se dissolvant dans 377 p. d'acide acétique cristallisable à froid, plus solubles à chaud; le permanganate de potasse alcalin le transforme en acide nitrophthalique fusible à 213°.

Pour le préparer avec le dinitronaphtol, on mélange 1 p. de celui-ci pulvérisé avec 10 à 12 p. d'acide sulfurique concentré, on refroidit et on fait couler peu à peu dans le mélange 1 1/4 à 1 1/2 fois la quantité théorique d'acide nitrique fumant dilué d'acide sulfurique; on laisse réagir une dizaine de jours en entourant d'eau froide et en remuant souvent; on précipite par l'eau et on enlève le dinitronaphtol non attaqué par traitement à l'alcool ou à l'acide acétique bouillants. Le rendement peut atteindre 80 p. cent du rendement théorique. Ce trinitronaphtol constitue une belle et puissante couleur jaune. Ses sels sont mono-basiques, facilement cristallisables, peu solubles dans l'eau froide et plus solubles à chaud, généralement solubles dans l'alcool; ils détonent par la chaleur. Le sel d'ammoniaque forme de longues aiguilles rouges solubles dans 633 parties d'eau froide. Le sel de potasse $C^{10}H^3(AzO^2)^3OK + H^2O$ se dissout à froid dans 397 p. d'eau et cristallise de ses solutions diluées en lamelles rouges, des solutions concentrées en aiguilles. Le sel de soude cristallise en prismes à 1 molécule d'eau, solubles dans 33 p. d'eau froide. Le sel de baryte $(C^{10}H^3Az^3O^2)^2Ba + 2\frac{1}{2}$ aq. est en aiguilles jaunes qui exigent pour se dissoudre 1106 p. d'eau froide; le sel de chaux à 3 1/2 aq. lui ressemble, mais n'en exige que 265 p. Les sels de plomb, jaune, et d'argent, orange, sont insolubles.

En traitant vers 0° les éthers du naphtol par l'acide nitrique de densité 1,5, Staedel a obtenu leurs dérivés trinitrés qui sont probablement dérivés du naphtol précédent; l'éther méthylique fond à 128°, l'éther éthylique à 148°.

Dans les mêmes conditions, Staedel a obtenu avec les éthers du β -naphtol un éther méthylé fusible à 213°, et un éther éthyle fusible à 180°, d'un tri-nitro- β -naphtol encore inconnu.

TÉTRANITRONAPHTOL

La bromotétranitronaphthaline décrite plus haut, traitée par une solution chaude de carbonate de soude ou de potasse, se dissout en donnant le sel de l' α -tétranitronaphtol qu'on précipite par l'acide chlorhydrique; on le fait cristalliser dans la benzine ou l'acide acétique. Il fond à 180°. Ses sels sont bien cristallisés. Le sel de soude $C^{10}H^3(AzO^2)^4ONa + 2$ aq. se dissout dans 94 p. d'eau à 19° et cristallise dans l'eau bouillante en lamelles oranges à reflets métalliques. Le sel de potasse forme des prismes rouges à 1 1/2 molécule d'eau, bien moins solubles que le sel de soude. Les sels de baryte, de chaux et d'argent sont des précipités insolubles ou peu solubles dans l'eau froide.

La maison de Höchst a fait breveter la fabrication de ce produit (n° 14954 du 17 décembre 1880) et vendait sous le nom de jaune soleil ou hélio-chrysine le sel de soude obtenu directement en dissolvant le dérivé bromé; mais comme le rendement n'est guère que de 8 à 12 p. cent du poids de la bromonaphthaline primitive, on a dû renoncer à cette fabrication.

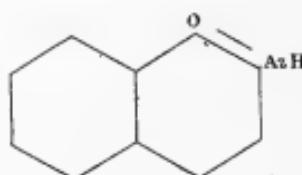
Ajoutons tout de suite qu'en faisant réagir sur cette bromotétranitronaphthaline l'ammoniaque, l'aniline ou d'autres amines, on obtient des composés substitués dont les réactions se rapprochent plutôt de celles des amides et qui se transforment plus ou moins facilement en tétranitronaphtol.

AMIDONAPHTOLS

Les amidonaphtols sont peu connus à l'état libre.

Un α -amido- α -naphtol ou 1-4 dérive par réduction du nitro ou nitroso-naphtol correspondant, ou comme produit de réduction ou de décomposition des dérivés azoïques à base d' α -naphtol. Il donne par oxydation l' α -naphtoquinone.

Un isomère β -amido- α -naphtol se forme par la réduction des dérivés nitrés et nitrosés correspondants; son chlorhydrate cristallise en lamelles blanches. Sa solution ammoniacale ou potassique agitée à l'air se colore en vert avec formation d'une pellicule violette; il se forme une oximidonaphthaline



soluble dans l'alcool en violet.

Ces deux dérivés de l' α -naphtol ne donnent pas avec l'acide nitreux de dérivé diazoïque transformable en couleur.

L' α -amido- β -naphtol ou OH en 2 et AzH² en 1, se forme par la réduction du nitro ou nitrosonaphtol correspondant ou des dérivés azoïques à base de β -naphtol.

Par exemple en réduisant la tropéoline 00 ou orangé de β -naphtol par l'étain et l'acide chlorhydrique, on essore à la trompe le produit insoluble; on le traite par l'hydrogène sulfuré pour enlever l'étain et on concentre les produits pour chasser l'acide chlorhydrique; on ajoute au dépôt une solution assez forte de carbonate de soude et on agite avec l'éther qui s'empare de l'amidonaphtol et l'abandonne par la distillation; le rendement est de 30 p. cent au lieu de 43 p. cent indiqué par la théorie.

D'après Witt, les dérivés azoïques du β -naphtol sont dissous dans 10 à 15 p. d'eau bouillante, et aussitôt sortis du feu, on ajoute à cette solution 6 p. en volume d'une dissolution de 400^{cc} de protochlorure d'étain dans 1000^{cc} d'acide chlorhydrique pur de densité 1,19. La réaction s'accomplit instantanément avec une vive ébullition, et par refroidissement il se dépose des aiguilles ou étoilées blanches de chlorhydrate du dérivé amidé qu'on filtre à la trompe, qu'on lave à

l'acide chlorhydrique, à l'alcool et à l'éther. Ce chlorhydrate est assez soluble dans l'eau pure; les alcalis et l'ammoniaque ne le précipitent pas mais colorent les solutions en brun. L'acétate de soude donne un précipité d'amidonaphtol libre qui est enlevé par l'éther et cristallise par évaporation de celui-ci en tables quadratiques brillantes. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, l'ammoniaque le dissout en jaune.

La solution de chlorhydrate donne avec le perchlorure de fer, ou le bichromate et l'acide sulfurique, de la β -naphtoquinone sous forme d'aiguilles brunes qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave.

Les amidonaphthols 1-5, 1-7 et 1-8 sont décrits plus loin dans les brevets.

Un amidonaphtol 2-6 se forme en fondant avec les alcalis l'acide β -naphtylamine- β -sulfureux ou de Brönner: il cristallise dans l'alcool en petits grains.

Brevet allemand 47816, du 15 décembre 1888, à la Société pour l'Industrie Chimique. — Procédé de préparation du β - δ -amidonaphtol.

1^{kg} de β -naphtylamine- β -sulfite de soude bien sec est incorporé peu à peu à un mélange, chauffé à 260°, de 2^{kg} de soude caustique et 2 litres d'eau, et maintenu en pression à 260-300° pendant 2 à 3 heures. Le produit pulvérisé est dissous dans 7 litres d'eau chaude. On neutralise partiellement par l'acide chlorhydrique et on filtre pour séparer quelques impuretés, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, on filtre encore et on précipite l'amidonaphtol par le carbonate de soude.

Ce produit se dissout facilement dans les solutions diluées d'alcalis caustiques ou d'acides, dans l'alcool et l'éther, bien moins dans l'eau; il se sublime vers 200° en se décomposant.

Il a pour constitution 2-7 et cristallise en petites aiguilles groupées concentriquement.

Brevet allemand 49448, du 13 février 1889, à la Société par Actions pour la Fabrication de l'aniline. — Procédé de préparation de l' α -amidonaphtol par l'acide naphtalidinesulfureux.

La réaction du brevet 46307, relative à la transformation de l'acide naphthionique en acide naphtolsulfureux, n'est pas générale; avec les acides naphtylaminesulfureux isomères on obtient les amidonaphthols; par exemple, en chauffant 8 à 10 heures à 240-250° en autoclave, 6^{kg} de sel de soude de l'acide naphtalidinesulfureux de Laurent, avec 6^{kg} de soude et 4 litres d'eau, et faisant couler le produit dans l'acide chlorhydrique en excès, en se mettant à l'abri de l'air, on obtient un dépôt cristallisé de chlorhydrate d'un amidonaphtol nouveau; les eaux mères traitées par le carbonate de soude donnent une nouvelle quantité de ce composé à l'état libre. Il offre les caractères distinctifs suivants :

	β -AMIDO, α -NAPHTOL 1-2	α -AMIDO, α -NAPHTOL 1-4	NOUVEAU 1-5
Bichromate de potasse et acide sulfurique	β -naphtoquinone.	α -naphtoquinone.	précipité brun.
Action de l'air sur la solution ammoniacale.	coloration verte, pellicule violette d'imido- oxynaphtaline.	vert sale, passant au jaune.	faible coloration violacée qui ne se modifie plus.
Acide azoteux.	formation de résine	dissolution.	solution orange intense.
Acide diazonaphthylsulfureux.	pas de couleur.	pas de couleur.	bleu bleuet.

Brevet 55404, du 8 novembre 1889, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation de l' α -amidonaphthol 1-8.

L'acide 1-8 naphtylaminesulfureux est fondu avec 3 p. de soude et de potasse à parties égales, à 230-240° jusqu'à ce qu'une tâte dissoute dans 10 p. d'acide chlorhydrique dilué et bouillant ne donne plus par refroidissement d'acide naphtylaminesulfureux (v. p. 610).

La base est soluble dans l'eau chaude et fond à 95-97° en se décomposant un peu. Le sulfate est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble à chaud. Le tableau ci-joint résume les réactions des amidonaphthols connus.

Cet amidonaphthol se laisse diazoter en liqueur acide et on peut combiner ce dérivé diazoïque aux amines et phénols pour obtenir des couleurs.

BASE	FORMATION	RÉACTIONS		BIBLIOGRAPHIE
		EAU D'ISOMÈRE	OXYDANTS	
1-4 α -amido- α -naphthol.	Réduction de l' α -nitronaphthol des dérivés azotés de l' α -naphthol.	Aiguilles blanches.	α -naphtoquinone.	Vert sale passant au jaune. Liebermann, Ann., Chem., CLXXXII, 247 et Ber., XIV, 1796.
1-2 β -amido- α -naphthol.	Réduction du β -nitro- α -naphthol ou du β -nitroso- α -naphthol.	Précipité vert jaunâtre. Masses résineuses.	α -naphtoquinone. —	Vert sale passant au jaune. Liebermann, Ann., Chem., CLXXXII, 248, et Ber., XIV, 1314; Liebermann et Jacobsen, Ann. Chem., CCXI, 72.
2-4 α -amido- β -naphthol.	Réduction du nitro ou nitroso- β -naphthol, ou des azo de β -naphthol.	—	β -naphtoquinone. —	Coloration verte et pellicule violette d'oximidonaphthaline. Liebermann et Jacobsen, Ann. Chem., CCXI, 36.
4-5	Fusion avec les alcalis de l'acide naphthaminesulfureux de Laurent.	Solution jaune orange intense.	Précipité brun foncé.	Solution violet fâcheuse changeant plus. Stenhouse et Groves, Ann. Chem., CCXC, 53; Jacobsen, Ber., XIV, 806; Liebermann, Ber., XIV, 1314; Liebermann et Jacobsen, Ann. Chem., CCXI, 36.
4-8 nouveau.	Fusion avec les alcalis de l'acide 1-8 naphthaminesulfureux.	Solution jaune-brun puis flocons bruns.	Dérivé diazoïque. CrO ₃ précipité brun.	Festu vert foncé, Solution vert clair puis pellicule verdâtre et flocons verts. Brevet de la Société par actions de Berlin, n° 49448 (ci-dessus).

Brevet allemand B 10874, du 12 juillet 1890, de la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation d'un acide amidonaphtoxylacétique et de son dérivé sulfoconjugué.

L'acide β -naphtoxylacétique $C^{10}H^7-O-CH^2CO^2H$ est dissous à froid, pour 1^{kg} dans 3 litres d'acide nitrique à 40° B.; après 12 heures on verse dans 6 litres d'eau glaciée. Le précipité est lavé et purifié. 1^{kg} de cet acide nitré est introduit dans une solution bouillante de 3^{kg} chlorure stanneux et 3 litres acide chlorhydrique de densité 1,19. L'anhydride, lactame, qui se sépare après refroidissement est lavé et traité par la soude caustique (mélange à parties égales de lessive à 40° et d'eau), et par le refroidissement on obtient le sel de soude cristallisé en aiguilles.

Le dérivé sulfoconjugué de cet acide se prépare en traitant l'acide β -naphtholsulfureux de Schaeffer au bain-marie par la soude et l'acide chloracétique; après quelques heures, on laisse cristalliser le sel de soude qu'on tire et qu'on réduit. Ce dérivé sulfoconjugué donne deux sels de soude : un monosodique qui correspond à l'anhydride ou lactame, un disodique répondant à l'acide hydraté.

Brevet allemand 50142, du 1^{er} juin 1889, addition au brevet 47816, à la SOCIÉTÉ BALOISE POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE. — Procédé de préparation du diméthyl- α -amidonaphtol.

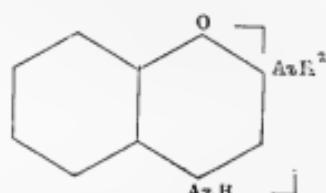
On fait fondre 10^{kg} d'acide α -diméthylamidonaphtylsulfureux ou de son sel de soude avec 20^{kg} de soude et 10^{kg} d'eau à 280-290°, jusqu'à ce qu'une tâche acidulée par l'acide chlorhydrique ne donne plus d'acide inattaqué; il faut environ 1/2 heure pour que l'attaque soit complète. On peut aussi opérer avec une solution plus faible et sous pression, mais il faut plus longtemps. On redissout le tout dans 60 litres d'eau, on sature à peu près par l'acide chlorhydrique, on filtre, on acidule légèrement et on précipite par le carbonate de soude l' α -diméthylamidonaphtol qu'on lave et qu'on séche.

On obtient de même l' α -amidonaphtol éthylé ou diéthylé.

Le diméthyl- α -amidonaphtol cristallise dans le sulfure de carbone mélangé ou non d'éther de pétrole, en tables hexagonales fusibles à 112°. Il est très peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, dont il cristallise en aiguilles; enfin, il se dissout dans les alcalis caustiques et les acides; son chlorhydrate se précipite en tablettes hexagonales par l'addition d'acide chlorhydrique à sa solution alcaline concentrée.

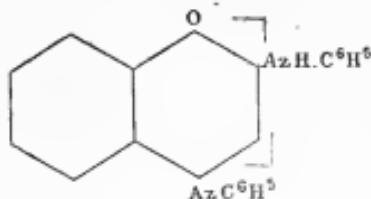
Le diamidonaphtol OH en 1, Az H² en 2 et 4, est inconnu à l'état libre, mais on obtient son chlorostannite cristallisé en aiguilles, en réduisant le binitronaphtol par 2 p. de grenaille d'étain et 7-8 p. d'acide chlorhydrique concentré; il est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud, et dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et a pour formule $C^{10}H^5(OH)(AzH^2)^2, 2HCl, SnCl^2 + 2aq$. Le sulfate cristallise avec 2 molécules d'eau en aiguilles incolores.

Les agents oxydants transforment le diamidonaphtol en diimidonaphtol ou plus exactement en β -amido- α -oxy- α -imidonaphtaline :



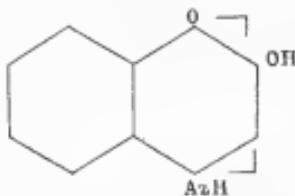
pour cela on précipite par le zinc la solution brute du chlorostannite de diamidonaphtol; on filtre et on ajoute une solution concentrée de perchlorure de fer; le

diimidonaphtol se précipite à l'état de chlorhydrate en cristaux rouges que l'on purifie par cristallisation dans l'eau et dont on extrait la base par l'ammoniaque. Elle forme des aiguilles microscopiques jaunes presque insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool ; l'eau ou l'alcool la transforment à l'ébullition en oximidonaphtol et ammoniaque ; avec les alcalis bouillants ou les acides dilués à 120° on a l'oxynaphtoquinone. Les agents réducteurs le transforment en diamidonaphtol. Elle donne des sels cristallisables ; le chlorhydrate est assez soluble dans l'eau ; chauffé avec l'aniline, il donne le diphenyliimidonaphtol



en cristaux rouges fusibles à 180°.

L'oximido- β -naphtol



se forme comme nous l'avons dit en faisant bouillir avec l'eau le diimidonaphtol, il forme des cristaux rouges peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool ; les alcalis le transforment en oxynaphtoquinone ; il en est de même des acides dilués. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en dioxynaphtylamine.

ACIDES NAPHTOLSULFUREUX

On en connaît neuf : nous les désignerons en donnant au groupe OII la place 1 ou 2.

Acide de Schaeffer ou 1-2, $\alpha^1 - \beta^1$.

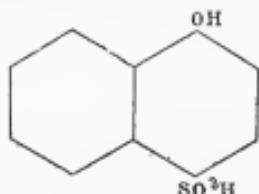
Cet acide a d'abord été obtenu à l'état impur, mélangé de 1-4, par Schaeffer. On l'obtient en chauffant au bain-marie 1 p. d' α -naphtol et 2 p. d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'une tâche se dissolve intégralement dans l'eau. On verse dans de l'eau et on sature par le carbonate de plomb ; on filtre, on décolorise le sel par le noir, on évapore à sec, on fait bouillir le résidu avec de l'alcool et on fait cristalliser ; on enlève le plomb par l'hydrogène, sulfuré et on évapore dans le vide.

On obtient l'acide $\alpha^1 - \beta^1$ ou 1-2 pur en diazotant l'acide naphtylaminesulfureux du brevet 56563. Il cristallise en aiguilles blanches délicates fondant à 101° et très solubles dans l'eau et l'alcool ; sa solution ammoniacale a une fluorescence violette. Le perchlorure de fer colore sa solution en bleu intense, passant au vert par la chaleur et redevenant bleu à froid. Le chlorure de chaux ne

produit pas de changement. L'acide nitrique le change en α -dinitronaphtol. L'acide nitreux colore sa solution en jaune pâle : après réduction elle reste incolore à l'air.

Le sel de plomb, très soluble dans l'eau et l'alcool, cristallise avec 4 molécules d'eau, le sel de chaux forme des lamelles blanches à 3 molécules d'eau, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Acide de Neville et Winther 1-4 ou $\alpha^1-\alpha^2$. — Il se forme en même temps que l'acide 1-2 en sulfoconjuguant l' α -naphtol à 400°.



C'est aussi probablement l'acide de Claus et Kniérim.

Cet acide paraît identique avec l'un des acides obtenus par Baum (brevet allemand du 17 septembre 1883 et anglais 3498, de 1883) en dissolvant l' α -naphtol, 144^{1/2} par exemple, dans le double de son poids d'acide acétique à 100°, laissant refroidir à 60° et ajoutant 100^{1/2} d'acide sulfurique fumant à 80 p. 100 d'anhydride, ou 116^{1/2},5 de chlorhydrine sulfurique, ou 80^{1/2} d'anhydride sulfurique, en veillant à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 75°; au bout de 5 à 6 heures on verse le tout dans 5 p. d'eau et on neutralise par du carbonate de baryte (ou de chaux); on filtre, on distille l'acide acétique et on évapore le résidu jusqu'à pellicule cristalline. Ce sel de baryte cristallise. L'acide libre cristallise en aiguilles fusibles vers 80° et décomposables par l'ébullition en se dissolvant et en régénérant l' α -naphtol. Le perchlorure de fer colore ses solutions en violet passant rapidement au brun. La solution ammoniacale de cet acide a une fluorescence bleu pur. Les sels de potasse et de soude sont très solubles; le sel de baryte est peu soluble dans l'eau froide et l'alcool chaud, et cristallise de l'eau chaude en lamelles à 1 molécule d'eau; le sel de plomb renferme également 4 molécule d'eau et se dissout mal dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude.

En diazotant l'acide naphtionique (1), on obtient un rendement assez mauvais en acide qui devrait être 1-4, et on obtient surtout une couleur rouge dont on peut éviter la formation en acidulant fortement la liqueur. Le brevet allemand 26012, du 27 février 1883 à l'Union des fabriques chimiques, à Mannheim, donne les différences suivantes entre l'acide précédent du Dr Schaeffer et celui dérivé de l'acide naphtionique. Les sels de l'acide de Schaeffer sont peu ou point solubles dans l'alcool, les autres, surtout celui de soude, le sont à un haut degré

(1) La Société par actions de Berlin a breveté (allemand 46307 du 16 août 1888 et français du 15 août 1888) l'action des alcalis à 50 p. 100, chauffés en autoclave à 240-260° pendant 8 à 10 heures, sur l'acide naphtionique, pour donner l'acide α -naphtol- α -sulfureux, qu'on sépare en saturant par l'acide chlorhydrique et précipitant le sel monosodique par le sel. Le procédé donne de très bons résultats.

et l'on peut utiliser cette propriété pour séparer l'acide brut provenant de la diazotation de l'acide naphtionique, en deux acides, en traitant le mélange de sel de soude par l'alcool qui dissout le sel de Neville et Winther et laisse le sel de Schaeffer; celui-ci donne des dérivés azoïques bruns ou orangés, l'autre donne des ponceaux et oranges.

D'après Dahl et C^e (brevet en instance D, n° 1486, du 13 octobre 1888, pour l'obtenir on diazote 20% d'acide naphtionique par 7% de nitrite de soude, on filtre, on presse et on introduit peu à peu le dérivé diazoïque solidé dans 300 litres d'eau bouillante acidulée par l'acide sulfurique; quand il ne se dégage plus d'azote, on neutralise par un lait de chaux, on filtre, et on transforme en sel de soude qu'on évapore.

L'acide n'a pas été isolé. Par le chlorure de fer le sel de soude se colore en bleu verdâtre, puis par une chaleur modérée en rouge. Ce sel de soude est extrêmement soluble dans l'alcool à 90° et en cristallise de grandes aiguilles. Chauffé avec l'acide sulfurique modérément concentré, il régénère l' α -naphtol. L'acide azoteux colore sa solution acétique en jaune; après réduction elle se recolore à l'air en bleu.

Erdmann qui a étudié (1) les acides α -naphtol- α -sulfureux provenant des acides naphtylaminesulfureux correspondants, attribue les caractères suivants à l'acide α -naphtol- α -sulfureux 1-4 dérivé de l'acide naphtionique. Il cristallise en tables transparentes très solubles dans l'eau, qui se colorent à 120° et fondent vers 170° avec dégagement de gaz; l'acide nitrique dilué le transforme en dinitronaphtol. Sa solution possède les caractères suivants :

Perchlorure de fer. — Coloration bleue, instable; par la chaleur elle passe au rouge qui pâlit par le refroidissement et se développe de nouveau à chaud pour se détruire à l'ébullition avec formation de naphtoquinone et coloration brune.

Bichromate de potasse. — Trouble et coloration brune à chaud, avec formation de naphtoquinone (surtout en présence d'acide sulfurique) qui se sépare en petits cristaux jaunes.

Chlorure d'or. — Coloration violette surtout avec des solutions tièdes, par l'ébullition le métal se sépare.

Chlorure de chaux. — Il se développe progressivement une solution verte, qui passe à l'orangé par quelques gouttes d'acide sulfurique.

Nitrite de soude. — Coloration jaune verdâtre, à peine modifiée par les alcalis, passant à l'orangé rouge intense par les acides.

Acide de Clèves, de Laurent, 1-5. — Il se forme en diazotant l'acide naphtylaminesulfureux α de Clèves (brevet allemand 26012, brevets anglais de l'Union des fabriques de Mannheim 2237, de 1883, et de Schöllkopf, 15781, de 1885). On l'obtient aussi d'après le brevet suivant :

Brevet allemand 41934, du 25 janvier 1887 et français 190065, à EWER ET PICK. — Procédé de préparation d'un acide α - α -naphtolsulfureux, d'une dioxy naphtaline α - α et de ses dérivés mono et disulfoconjugués.

(1) *Ann. Chem.*, CCXLVII, 362.

L'acide α - α -naphthalinedisulfureux obtenu par Armstrong au moyen de la chlorhydrine sulfurique sur la naphthaline, se distingue des autres isomères connus en ce qu'il cristallise dans l'eau en lamelles blanches brillantes non hygroscopiques ; son sel de soude cristallise en lamelles solubles dans 8 p. d'eau à 19° et par fusion avec les alcalis à 180° donne un nouvel acide naphtolsulfureux, à 220-250° une nouvelle dioxy naphtaline que l'on obtient également en faisant digérer l'acide disulfureux avec de la soude concentrée sous pression à la même température ; elle se dissout mal dans l'eau, bien dans l'alcool, cristallise en lamelles minces et se sublime en longues aiguilles, et fond à 258-260° en brunissant ; elle se colore à l'air en violet ; elle ne fournit pas de rouge par l'acide nitrique, mais bien par l'acide chromique ; elle donne un bleu intense avec le chlorure de tétrazodiphényle ; enfin, traitée au bain-marie par l'acide sulfurique, elle donne un acide monosulfureux, et un acide disulfureux par l'acide fumant.

Cet acide naphtalinedisulfureux est donc nouveau (voyez acide 8, p. c 161). Pour préparer l'acide naphtolsulfureux correspondant, on en chauffe 100^{kg} avec 300-400^{kg} de soude caustique à 160-190° en remuant ; on redissout dans 1500 litres d'eau, on sature d'acide chlorhydrique jusqu'à faible réaction acide et on filtre ; après refroidissement l' α -naphtolsulfite de soude cristallise presque entièrement.

Pour faire la dioxy naphtaline, on pousse jusqu'à 220-260°, ou on opère en autoclave en ajoutant assez d'eau pour faire une bouillie. On reconnaît la fin de la réaction, en prélevant 5^{gr} de la masse fondu, qu'on dissout dans 200 d'eau ; on ajoute du bicarbonate de soude à la moitié de cette solution jusqu'à léger trouble (environ 7^{gr}), puis on laisse lentement couler une solution de chlorure de tétrazodiphényle, jusqu'à ce que le liquide clair donne une coloration brune sur du papier filtré imbibé d'une solution de naphtionate de soude ; on rajoute alors les 100 autres centimètres cubes, puis 10^{gr} de bicarbonate ; si la fusion est complète, on doit avoir toute la couleur précipitée en flocons bleus, le liquide ne doit pas être violet. Dans ce cas, le produit est coulé dans la quantité calculée d'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué ; après refroidissement, on recueille les flocons blancs de dioxy naphtaline.

Pour préparer son dérivé sulfoconjugué, on chauffe peu à peu 50^{kg} de dioxy naphtaline en poudre fine et 100^{kg} d'acide sulfurique à 66° ; quand il ne se fait plus avec le tétrazodiphényle de couleur insoluble dans les carbonates alcalins, la réaction est complète ; on dissout dans l'eau, on sature par un lait de chaux, on filtre et on transforme en sel de soude qu'on emploie dissous tel quel.

Pour l'acide disulfoconjugué, on porte la dose d'acide sulfurique de 200 à 250^{kg} et on chauffe à 100-160° pendant 10 heures ; ou on se sert d'acide fumant ou de chlorhydrine à la température ordinaire.

Revendications. — 1^o Procédé de préparation de l'acide α - α -naphtolsulfureux en chauffant l'acide α - α -naphthalinedisulfureux avec les alcalis caustiques à 160-190°.

Comme acide α - α naphthalinedisulfureux, il faut entendre l'acide disulfureux formé de la naphthaline par l'action de la chlorhydrine sulfurique ou de l'acide sulfurique fumant à la température ordinaire ou à une faible chaleur, et qui, chauffé avec les alcalis caustiques, donne une dioxy naphtaline fondant à 258-260°.

2^o Procédé de préparation de la dioxy naphtaline par l'acide α -naphthalinedisulfureux cité plus haut en chauffant celui-ci ou l'acide α - α -naphtolsulfureux décrit plus haut avec les alcalis à 220-260°.

3^o Procédé de préparation des acides mono et disulfureux de l' α - α -dioxy naphtaline, par l'action de l'acide sulfurique concentré ou même fumant, de la chlorhydrine sulfurique ou d'un mélange d'acide sulfurique avec le pyrosulfate de potasse ou de soude, l'acide pyrophosphorique, l'anhydride phosphorique ou un phosphate sur la dioxy naphtaline.

Erdmann a préparé l'acide 1-5, dérivé de l'acide α -naphtylamine- α -sulfureux 1-5 ou acide naphtalidinesulfureux de Witt, acide α de Clève, à un état de pureté plus grand que ce dernier chimiste ne l'avait obtenu ; il forme une masse cris-

talline confuse, déliquesciente et qui se liquéfie entre 110 et 120°; en présence d'acétate de soude il se combine à l'acide diazonaphtionique en donnant un rouge plus bleuâtre que l'acide 1-4, et aussi stable vis-à-vis les acides et les alcalis. Par l'acide nitreux la solution se colore en jaune intense et après réduction se recolore à l'air en vert.

Acide 1-7 ou $\alpha^1 = \beta^1$. — Il se forme en traitant à 130° l' α -naphtol par 4 p. d'acide sulfurique concentré pendant 1 heure; on transforme en sel de baryte qu'on fait bouillir 2 heures avec de l'acide chlorhydrique.

Ce sel de baryte est très soluble dans l'eau et l'alcool.

Par l'acide azoteux on observe une coloration jaune intense; la solution réduite se recolore en vert bleuâtre à l'air.

Par l'acide nitrique on obtient un acide dinitronaphtol sulfureux.

Brevet refusé, du 7 juin 1887, et anglais 7812, de 1887, à LEIBMANN ET SCUDER, à Manchester. — Procédé de préparation d'un acide α -naphtolmonosulfureux.

On mélange 1 p. d' α -naphtol à 4 p. d'acide sulfurique à 66° en agitant, et on chauffe 1 heure à 130°; on transforme en sels de baryte qu'on traite à l'ébullition, au réfrigérant à reflux, par l'acide chlorhydrique concentré pendant 2 heures. On évapore à sec, on reprend par l'eau, on filtre et on transforme de nouveau l'acide dissous en sel de baryte qui est très soluble dans l'eau et l'alcool faible, et correspond à un nouvel acide α -naphtolsulfureux, lequel se laisse transformer par l'acide nitrique en un acide dinitronaphtolsulfureux, tandis que ses isomères perdent le groupe sulfureux.

Acide péri, 1-8 ou $\alpha^1 = \alpha^1$. — Le brevet 40571, dont il est question page 591, parle de la transformation de l'acide S de Schoelkopf en acide naphtolsulfureux, mais les indications sont fort sommaires : Erdmann a repris son étude. L'acide fond à 106-107° et cristallise avec une molécule d'eau : il est extrêmement soluble dans l'eau, mais il se transforme facilement en anhydride cristallisé en prismes fusibles à 154° et distillant à peu près sans décomposition au-dessus de 360°, à peine soluble dans l'eau et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans la benzine chaude et le chloroforme chaud ou froid, insoluble dans l'ammoniaque et dans les alcalis froids; les alcalis chauds et concentrés régénèrent l'acide : Erdmann a donné à cet anhydride le nom bizarre de naphtosultone, abréviation de naphtosulfone-lactone.

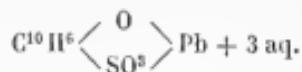
Le sel d'ammoniaque est très soluble dans l'eau, mais non déliquescence, et cristallise en lamelles; il se combine au diazonaphtionate en présence d'acétate de soude, en un orangé rouge qui devient jaune par les acides et violet bleu intense par les alcalis. Sa solution donne les réactions suivantes :

Perchlorure de fer. — Beau vert, passant rapidement au brun violacé foncé qui rougit et s'avive par une addition légère d'acide chlorhydrique et disparaît par un excès.

Chlorure d'or. — Rien à froid ; à chaud, réduction.

Nitrite de soude. — En présence d'acide chlorhydrique, coloration jaune d'or intense; après réduction le liquide se recolore à l'air en bleu verdâtre.

Acétate de plomb. — Précipité blanc pulvérulent, dont le dépôt est activé par la chaleur. Avec un excès de sel et à l'ébullition, on a un sel basique



en cristaux microscopiques devenant anhydres à 80°.

Nitrate d'argent. — Rien ; à chaud, réduction.

Sels de cuivre, de chaux, de baryte. — Rien.

Le sel neutre de potasse forme des lamelles brillantes très solubles dans l'eau, peu solubles dans une solution de chlorure de potassium ; le sel basique de potasse cristallise en aiguilles ; celui de soude est assez soluble dans l'eau et peu soluble dans la lessive de soude et dans l'alcool, il cristallise avec 1 1/2 molécule d'eau.

Acide 1-3 ou $\alpha^1-\beta^2$. — Il se forme en fondant à la potasse l'acide naphtalinedisulfureux correspondant ou en éliminant par diazotation le groupe Az H^2 de l'acide β -amido- α -naphtolsulfureux 1-3-7 ; il est revendiqué par le brevet suivant :

Brevet B 10457, du 21 février 1890, à la FABRIQUE BADOISE. — Préparation d'un acide α -naphtolsulfureux.

L'acide naphtylaminedisulfureux G, 10%, par exemple, est dissous dans 45^{lit} d'eau avec 45^{lit} d'alcool, on ajoute 2^{kg} d'acide sulfurique à 66° dilué de 15^{lit} d'eau, on refroidit à 0° et on diazote avec 2^{kg}, 400 de nitrite de soude dans 4^{lit} d'eau.

Le précipité cristallin jaune est essoré et lavé à l'alcool fort, puis délayé dans l'alcool et soumis à l'ébullition tant que la solution se colore avec la solution alcaline du disulfonaphthol R.

L'acide naphtalinedisulfureux est très soluble, ainsi que son sel de soude. On ajoute de la soude à la solution alcoolique, on distille l'alcool, on ajoute un excès de soude et on fait fondre au bain d'huile, jusqu'à ce qu'en essayant les tâtes avec le tétrazodiphényle la proportion d'acide naphtolsulfureux cesse d'augmenter.

L'acide naphtolsulfureux 1-3 ainsi obtenu est très soluble dans l'eau et l'alcool, ainsi que ses sels.

On peut aussi intervertir l'opération, faire fondre l'acide G avec les alcalis, puis le diazoter.

L'acide nitreux colore sa solution en jaune intense ; après réduction elle se recolore en jaune pâle à l'air.

Acide β -naphtol- α -sulfureux ou 2-8, acide de Bayer, de Rumpf, crocique, β de Schulze, etc. — Cet acide se forme soit par l'acide β -naphtylamine-sulfureux de la Badische et l'acide azoteux, soit par le β -naphtol et l'acide sulfurique à basse température (Bayer). Il sera décrit dans les brevets suivants. Sulfoconjugué il donne l'acide G.

Acide $\beta^1 = \alpha^2$ ou 2-5, de Dahl, ou α de Schulze, par l'acide β -naphtylamine- α -sulfureux et l'acide nitreux, voyez brevet 29084.

Acide $\beta^1 = \beta^2$ ou 2-6, acide de Schaeffer, ou d'Armstrong, obtenu par le β -naphtol et l'acide sulfurique à 100°, ou par la fusion à la potasse de l'acide β -naphtalinedisulfureux d'Ebert et Mertz, ou par l'oxyde de β -naphtyle et 2 à 3 p. d'acide sulfurique à 66° B. à 90-100° jusqu'à ce qu'une tâche soit complètement soluble dans l'eau (Brönnner, brevet allemand 26938, du 21 juillet 1883 et anglais 3606, de 1883). Sulfoconjugué il fournit l'acide R.

Acide $\beta^1 = \beta^1$ ou 2-7, acide F, de Casella, β de Bayer et Duisberg. — On l'obtient par l'acide α -naphtylamine sulfureux de Dahl II et l'acide azoteux, ou en fondant à la potasse à 250° l'acide α -naphtalinedisulfureux d'Ebert et Mertz.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 89°. Il se forme avec l'acide 2-6 par l'acide sulfurique et le β-naphtol à 100-105° (Green, brevet anglais 15849, de 1888).

Les brevets allemands 18027 du 18 mars 1881, 20397 du 18 Janvier 1882, 26231 du 10 mai 1883, 26673 du 22 juin 1883 et 30077 du 1^{er} mars 1884, et anglais 1223 de 1881, 2411 de 1883, et 8495 de 1884, de la fabrique Bayer et C^e, et 33857 du 4 juillet 1884 à Leonhardt et C^e, déterminent le mode de préparation de l'acide crocique.

1^o On mélange peu à peu et en agitant sans cesse 10^{kg} de β-naphtol sec et finement pulvérisé, avec 20^{kg} d'acide sulfurique concentré et froid; après dissolution du naphtol, la masse s'échauffe un peu et se prend en masse épaisse; il faut veiller à ce que l'échauffement ne fasse pas de progrès, sans quoi il se formerait l'acide de Schaeffer.

La masse épaisse, formée surtout d'acide naphtylsulfurique, est abandonnée en vase clos en remuant de temps en temps; tous les jours on prélève une tôle qu'on dissout dans son volume d'eau et qu'on fait bouillir quelque temps, ce qui détermine la séparation du naphtol tant qu'il reste de l'acide naphtylsulfurique non transformé; il faut environ 7 jours pour que la réaction soit complète, alors le mélange est redevenu liquide.

On transforme alors les acides en sels de plomb et on évapore la solution qui laisse cristalliser un peu de sel de Schaeffer formé; le sel de Bayer reste dissous.

2^o On mélange 1 p. de β-naphtol sec et pulvérisé avec 2 p. d'acide sulfurique à 66° un peu tiède; pour de grandes quantités, il est inutile de chauffer, car le mélange s'échauffe tout seul: l'opération réussit le mieux à 50-60°; la sulfoconjugaison est rapide; quand une tôle saturée par un léger excès d'ammoniaque reste limpide et colorée avec du chlorure de diazobenzol, on verse dans l'eau et on sature par un lait de chaux, puis on transforme en sels de soude, de formule C¹⁰H⁶(OH)SO³Na, des acides crocique et de Schaeffer, qu'on sépare par différents moyens :

A. *Séparation par l'alcool.* — On sature l'oxhydryle naphtolique par la soude, on évapore à sec, on fait bouillir avec 3 à 4 p. d'alcool à 90 p. 100, et on filtre bouillant. Le sel de soude basique de l'acide crocique se dissout et cristallise par le refroidissement avec 3 molécules d'alcool; celui de l'acide de Schaeffer reste insoluble.

B. *Séparation par l'eau.* — On peut employer diverses méthodes :

Le mélange de naphtol et d'acide sulfurique est versé dans 10 volumes d'eau, saturé par les oxydes ou carbonates alcalino-terreux, porté à l'ébullition et filtré chaud, on évapore jusqu'à ce que le sel de Schaeffer se sépare du précipité, tandis que l'acide crocique, un peu mélangé, reste en solution: on élimine ainsi les 4/5 du sel de Schaeffer.

Le produit de sulfoconjugaison est dilué de 2 volumes d'eau et neutralisé à froid par le carbonate de potasse ou de soude; dès que la neutralisation est achevée, on obtient la séparation de l'acide de Schaeffer sous forme d'un précipité blanc cristallisé; il en reste 1/5 ou 1/6 en solution.

En diluant ce même produit de 3 volumes d'eau et ajoutant les 2/3 de l'alcool nécessaire pour faire le sel basique, par le refroidissement, les 4/5 du sel de Schaeffer se séparent.

C. Séparation par formation fractionnée de couleurs. — Les deux acides se comportent différemment vis-à-vis des composés diazoïques, par exemple du diazoxylène, qui, en solution étendue et en présence d'animoniaque, ne se combine qu'à l'acide de Schaeffer, en prenant la position 1, laissant l'acide crocique auquel il ne se combine qu'en solution concentrée (G. Schultze); ce procédé est assez utile pour séparer l'acide de Schaeffer de ses mélanges. Dans les derniers brevets cités, il est encore question d'un troisième isomère formé en même temps, on ajoute d'abord à la solution alcaline assez de dérivé diazoïque pour précipiter les impuretés, puis une nouvelle dose pour séparer les deux acides isomères; on sature de sel pour précipiter toute la matière colorante, et l'acide crocique reste seul en solution.

La fabrique de couleurs d'aniline Beyer et Kegel, de Leipzig, a pris le brevet n° 32964, du 19 avril 1884, sur la séparation de l'acide d'Armstrong ou de Schaeffer en deux isomères; pour cela on chauffe à 100° 100^{kg} de β-naphtol avec 59^{kg} d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la masse qui s'était liquéfiée se solidifie et qu'une tête se redissolve dans l'eau avec seulement un léger trouble: on fait bouillir avec de l'eau, on ajoute 38^{kg} d'ammoniaque, on sépare le β-naphtol par filtration et on sature de sel; il se précipite déjà à chaud, et complètement après refroidissement, un acide naphtolsulfureux qui donne avec les bases diazotées des couleurs plus jaunes, avec les sulfodérivés diazotés des couleurs plus rouges que l'acide de Schaeffer; en solution, il reste un sel de soude qui engendre les mêmes couleurs, cependant un peu plus jaunes que l'acide de Schaeffer.

L'acide de Bayer donne toutefois des couleurs encore plus jaunes que les deux acides ainsi isolés.

Il faut avoir soin de laver le précipité à l'eau salée, pour éliminer tout à fait l'acide soluble. On peut aussi saturer l'acide par la chaux et précipiter par le sel marin: on obtient également de bons résultats.

En sulfoconjuguant le mélange d'acides de Schaeffer et crocique, celui-ci se transforme en acide naphtoldisulfureux G, l'autre ne bouge pas; on peut donc obtenir facilement l'acide de Schaeffer en portant à 100° le produit de l'attaque à 50-60° de 1 p. de β-naphtol par 4 p. d'acide sulfurique concentré.

L'acide crocique se prépare encore d'après le brevet 28084 à Dahl et C°, en partant de l'acide naphtylaminesulfureux du brevet 20760, cité plus haut (p. 566); l'acide β-naphtylaminesulfureux peu soluble obtenu dans les conditions indiquées en partant de 20^{kg} de β-naphtylamine bien broyée est mis en suspension dans 200^{lit} d'eau, additionné de 10^{kg} d'acide sulfurique concentré; on refroidit, on ajoute en remuant une solution au 10° de 12 à 14^{kg} de nitrite de soude, et on laisse digérer quelque temps; puis on filtre et on exprime le dérivé diazoïque, on le délaie dans 5 fois son poids d'eau, et on introduit peu à peu cette bouillie dans 250^{lit} d'eau acidulée par 5^{kg} d'acide sulfurique. La transformation est complète quand une tête ne donne plus de couleur par addition d'un alcali en excès. On neutralise alors par la chaux, on filtre, on transforme en sel de soude, on évapore à sec et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool concentré; les aiguilles ainsi obtenues renferment de l'alcool qu'elles perdent à 100° en laissant une poudre blanche très soluble dans l'eau et soluble à 45° dans 100 p.

seulement d'alcool à 90°, mais bien plus soluble dans l'alcool bouillant : c'est un sel basique $C^{16}H^6(ONa) (SO_3Na) + 2C^2H^6O$; le sel neutre est très peu soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'eau.

L'acide libre se scinde facilement par évaporation en β -naphthol et acide sulfureux, et donne par le perchlorure de fer une coloration violet bleu et par le monosulfodiazoazobenzol, en solution alcaline, un beau ponceau précipitable en flocons oranges, ce qui l'identifie avec l'acide de Bayer ou crocique.

Par l'acide nitreux il ne donne pas de dérivé nitrosé; par l'acide nitrique il fournit le jaune de crocéine.

Les sels de chaux et de baryte, neutres ou basiques, sont très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool absolu. Le sel de zinc neutre cristallise en aiguilles à 2 molécules d'eau. Le sel neutre de plomb renferme 2 1/2 molécules d'eau. Ses sels ont en solution une fluorescence bleue.

L'acide de Schaeffer cristallise en lamelles non déliquescentes, fusibles à 125° et très solubles dans l'eau et l'alcool. Sa solution aqueuse donne, avec le perchlorure de fer une coloration vert pâle et, en chauffant, des flocons bruns. L'acide nitreux donne un dérivé nitrosé. Le sel de potasse cristallise en aiguilles solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; le sel d'ammoniaque, en longs prismes plats solubles dans 34 p. d'eau à 24°; le sel de soude cristallise en lamelles à 2 molécules d'eau, insolubles dans l'alcool, qui se dissolvent dans l'eau à raison de 1,45 à 41°, 5, de 1,73 à 44° et de 30,14 à 80° pour 100 p. d'eau; l'acide nitrique rouge ou nitreux donne avec ce sel une solution rouge cerise, et en solution concentrée il se sépare des lamelles brunes solubles en beau rouge dans l'eau; à l'ébullition, ce corps se décompose en donnant une couleur brune. Le sel de baryte cristallise avec 6 molécules d'eau et 100 p. d'eau à 18° dissolvent 0,65 p. de sel sec. Le sel de plomb, + 6 aq., est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; le sel de chaux, + 5 aq., se dissout dans 30 p. d'eau à 4° et est assez soluble dans l'alcool. Leurs solutions ont une fluorescence bleu pâle.

Brevet allemand 42112, du 22 septembre 1886 et, anglais 42908 de 1886, à L. CASSELLA ET C^e. — Procédé de préparation d'un nouvel acide naphthalomonosulfureux.

Ébert et Mertz ont annoncé que dans la fusion de l'acide α -naphthalinedisulfureux avec les alcalis les deux groupes sont simultanément remplacés par l'oxhydryle et qu'on obtient une dioxy naphtaline. Il se forme dans cette réaction, et en quantité théorique, un acide intermédiaire naphtholsulfureux auquel les inventeurs donnent le nom d'acide F. 100% d' α -naphthalinedisulfite de soude sont mélangés à 400% de lessive de soude à 50 p. 100 et chauffés à 200-250°, jusqu'à ce qu'une tête acidulée cède à l'éther des traces de dioxy naphtaline; on dissout le produit dans 1000 litres d'eau, on acidule par l'acide chlorhydrique et on fait bouillir pour chasser l'acide sulfureux. Cette solution peut alors servir directement à préparer les composés azotés; par le refroidissement, la plus grande partie du sel de soude cristallise.

Les conditions d'opération et de température sont variables; on peut opérer en autoclaves, avec la potasse, ou en remplaçant le sel de soude par d'autres sels, mais il ne faut pas dépasser 300°.

Le sel de soude F cristallise en lamelles à 2 1/2 aq. et se dissout à 15° dans 12 1/2 p. d'eau. Le sel de potasse, très soluble, cristallise avec 1 molécule d'eau. Le sel de magnésie forme des lamelles à 5 1/2 aq. Le sel de baryte est peu soluble dans l'eau, plus cependant que celui de l'acide de Schaeffer.

La solution alcaline des sels F a une fluorescence bleu pur. Dans les solutions neutres, le perchlorure de fer donne une coloration bleu foncé.

Par l'acide nitreux on obtient un dérivé nitrosé employé comme matière colorante (voyez p. 623). Le perchlorure de phosphore engendre la dichloronaphtaline fusible à 114°. Avec les dérivés diazoïques on prépare une série de matières colorantes, généralement plus rouges ou plus bleuâtres que celles de l'acide de Schaeffer.

Nous ajouterons à ces données les suivantes :

L'acide, séparé par l'acide chlorhydrique concentré, cristallise en aiguilles hydratées, qui, séchées sur la potasse, fondent à 89°, se carbonisent à 150°, et sont très solubles dans l'eau et l'alcool; les acides dilués le décomposent à 200° en β-naphtol et acide sulfurique.

Le sel de soude à 120° avec l'acide sulfurique donne l'acide β-naphtol-β-disulfureux, du brevet 44079.

Le dérivé nitrosé dont il est question fournit un sel de soude en aiguilles dorées à 2 molécules d'eau, que le perchlorure de fer transforme en couleur verte.

Brevet allemand 45221, du 4 juin 1887, à L. CASSELLA ET C^{ie}. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'acide β-naphtolmonosulfureux F.

Dans le brevet 42112 qui précède est indiquée la préparation d'un acide F par fusion avec les alcalis de l'acide α-naphtalinedisulfureux. Dans la préparation de cet acide, il se forme une certaine quantité d'acide correspondant à l'acide de Schaeffer; on peut faire fondre le mélange brut et ensuite séparer les deux isomères par cristallisation fractionnée des sels et de préférence des sels de soude.

Par exemple, 120^{kg} des acides disulfoconjugués bruts sont mélangés avec 180 litres d'eau, 35^{kg} de soude caustique et 40^{kg} de sel marin dans un autoclave et chauffés 16 heures à 240-270°, après refroidissement on sépare l'eau mère, contenant le sel F basique, des cristaux formés de sulfite de soude et du sel basique de l'acide de Schaeffer; la solution est acidulée et précipitée par le sel, et forme le sel neutre F.

On peut aussi dissoudre le produit de la réaction dans 500 litres d'eau, déplacer l'acide sulfuréux par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, saturer de sel et filtrer; au bout de quelques temps le sel de Schaeffer reste presque entièrement sur le filtre, et après refroidissement la liqueur laisse cristalliser le sel F.

ACIDES AMIDONAPHTOLSULFUREUX

Nous ne connaissons guère ces acides que par des brevets ou par le travail de Witt, déjà cité page 580, étendu aux couleurs dérivées des acides naphtolsulfureux.

Acide de Bayer, OH 2. Az II² 1. SO³ H 8. — En opérant comme il est dit pour les acides diamidonaphtène-sulfureux, avec les dérivés azoïques de l'acide de Bayer, le dérivé amidé se précipite aussitôt; après refroidissement, on le recueille et on le purifie par ébullition avec une solution concentrée d'acétate de soude qui le dissout mieux que l'eau pure et l'abandonne par le refroidissement.

Lavé à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther et séché à 110°, il a la formule C¹⁰H⁵(OH)(Az II²)(SO³H). Il est coloré en rose et ne peut guère être décoloré.

Les alcalis et terres alcalines le dissolvent facilement et ces dissolutions se colorent rapidement à l'air en brun orange foncé. Les agents oxydants colorent

ces solutions neutres ou alcalines en brun ou jaune foncé. Les sels d'argent sont réduits en liqueur acide et surtout ammoniacale ou alcaline, à l'état d'argent pulvérulent.

Le dérivé obtenu avec le nitrite de soude acide n'est pas diazoïque et ne se combine pas au β -naphtolate de soude, mais se décompose avec coloration brune et dégagement d'azote.

Le nouvel acide donne une réaction caractéristique avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline ; en chauffant ces deux corps en solution dans l'acide acétique à 50 p. 100, il se forme une couleur violette soluble en rose dans la soude.

Acide de Schaeffer, OH 2, Az H² 4, SO³H6. — On trouve dans le commerce un orangé dérivé du diazobenzol et de cet acide, dont le sel de chaux est très peu soluble dans l'eau même bouillante ; on en délaie 35^{er} dans 500^{cc} d'eau à l'ébullition et on réduit par 45^{er} de protochlorure d'étain dissous dans 60^{cc} d'acide chlorhydrique. Le dérivé amidé se sépare déjà à chaud sous forme de bouillie cristalline que l'on reçoit sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide jusqu'à ce que le liquide filtré ne renferme plus d'étain. Pour le purifier, on le délaie en bouillie très claire dans l'acide acétique cristallisable, on fait bouillir en ajoutant une solution aqueuse à 20 p. 100 d'acétate de soude jusqu'à ce que tout soit dissous, on filtre rapidement et on ajoute au liquide chaud de l'acide sulfurique dilué ou chlorhydrique ; l'acide amidé se précipite, on filtre bouillant et on lave à l'eau froide ; enfin on lave à l'alcool et à l'éther et on sèche à 100°.

Ce composé est presque absolument insoluble dans l'alcool, légèrement soluble dans l'eau bouillante, dont il cristallise presque entièrement par le refroidissement ; cette couleur devient rapidement jaune brun à l'air ; il en est de même des solutions alcalines, qui absorbent l'oxygène à la manière de l'acide pyrogallique. La couleur brune formée à l'air passe au violet par l'acide chlorhydrique. Les agents oxydants et le nitrite de soude exercent la même action qu'avec l'acide précédent ; ses propriétés réductrices sur les sels d'argent sont telles que ce produit a récemment été introduit en photographie sous le nom d'iconogène, pour développer les plaques au gélatino-bromure d'argent, à l'état de sel de soude cristallisant avec 2 1/2 aq.

La nitrosodiméthylaniline ne donne pas de combinaison colorée avec cet acide qui se distingue encore du précédent par les belles couleurs qu'il fournit avec les dérivés diazoïques : ceux-ci doivent tout d'abord être exempts d'acide nitroceux en excès ; pour faire ces réactions, on peut partir de dérivés diazoïques sulfo-conjugués faciles à laver et à garder secs ; on dissout dans l'eau un peu de composé amidé, on ajoute une petite quantité du dérivé diazoïque, puis, goutte à goutte, de l'acétate de soude en solution concentrée, jusqu'à ce que la couleur formée ait son maximum d'éclat. Avec les proportions convenables de réactifs, la couleur ne s'altère ni par le temps ni par l'ébullition. Parmi les nombreuses couleurs observées, Witt n'en cite que deux : l'acide diazobenzolsulfureux donne un rouge fuchsine dont le ton s'avive et tire au bleuâtre par l'acide chlorhydrique, et l'acide térazostilbènedisulfureux donne un beau violet rouge précipité par l'acide chlorhydrique en flocons bleus tout à fait insolubles dans l'eau.

acidulée mais solubles en bleu dans l'eau pure; aucune de ces couleurs ne teint la laine.

Acide de Cassella, OII 2. Az II²I. SO³H7. — Witt est parti d'une combinaison de cet acide avec le diazobenzol, qui n'est pas dans le commerce, orangé assez peu soluble dans l'eau chaude et en cristallisant en belles lamelles rouges à reflets dorés.

Le dérivé amidé se sépare déjà à chaud en petites aiguilles rosées brillantes: on le purifie exactement comme le composé précédent, auquel il ressemble en beaucoup de points; il est encore moins soluble dans l'eau bouillante et ses solutions alcalines ne brunissent que lentement à l'air; sa solution aqueuse ne réduit pas immédiatement à froid le nitrate d'argent. Il ne donne pas non plus de dérivé avec la nitrosodiméthylaniline, mais il se combine également avec un certain nombre de dérivés diazoïques (et non tous), quoique plus lentement que l'acide β ; par exemple le diazo de l'acide naphtylaminesulfureux de Brönnner, qui fournit un beau rouge coloré avec le dérivé de l'acide de Schaeffer, ne donne plus ici qu'un dégagement d'azote avec coloration brune; l'acide diazophénylsulfureux développe une couleur rouge passagère, puis du brun avec dégagement d'azote; l'acide tétrazostilbènedisulfureux donne encore les meilleurs résultats et fournit un violet sale et brun, précipitable sans changement de couleur par l'acide sulfureux; on peut ainsi distinguer les acides β et δ qui, autrement, se ressemblent beaucoup.

Acide β -naphtol- γ -sulfureux. — Son dérivé amidé se sépare déjà à chaud et peut être purifié par l'acétate de soude et l'acide chlorhydrique; c'est le moins soluble et le plus stable des quatre isomères; il forme de petits cristaux rose pâle qui, vus au microscope se présentent en petites sphères. Il est à peine soluble dans l'eau bouillante. Il se comporte comme ses isomères, mais plus lentement, avec les alcalis, les oxydants et les sels d'argent; mais il s'en distingue en ce qu'il ne donne aucune réaction ni avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, ni avec les dérivés diazoïques, ses isomères réagissant avec l'un ou avec les autres.

Brevet allemand 53076, du 7 septembre 1889, et anglais 15176, de 1889, de la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de fabrication d'acides amidonaph-tolmonosulfureux.

L'acide β -naphtylaminedisulfureux R ou G, suivant l'acide naphtoldisulfureux dont il dérive, fondu avec les alcalis, échange successivement ses groupes sulfureux contre des oxydryles et on peut interrompre l'opération quand un des groupes a disparu en donnant l'acide amidonaphtolmonosulfureux. Par exemple, on chauffe 1 heure à 230-250°,

Acide β -naphtylaminedisulfureux R	30 ^{1/2}
Soude caustique sèche	60 ^{1/2}
Eau	20 ^{1/2}

Et à la fin on pousse à 260-280° pendant une dizaine de minutes. La masse fondue est dissoute dans l'eau et additionnée d'acide chlorhydrique en excès; l'acide amidonaphtolmonosulfureux se précipite à l'état cristallisé.

On peut faire varier dans des limites assez larges les conditions de chauffe et les proportions, ou même opérer sous pression.

Les acides ainsi obtenus sont peu solubles dans l'eau et se laissent diazoter pour donner des composés azoïques.

Revendications. — Procédé de préparation des sels d'acides amidonaphtholsulfureux, consistant à chauffer avec des alcalis en fusion, avec ou sans pression, à 260-280°, l'acide β -naphthylaminedisulfureux R ou G, préparé suivant les indications du brevet 27378, qui s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'acide β -naphtholdisulfureux R, du brevet 3229, ou de l'acide β -naphtholdisulfureux G, des brevets 3229 et 36491, et qui s'obtient encore en sulfoconjuguant la β -naphthylamine d'après le procédé du brevet périmé 35019.

Les sels de l'acide R ont une fluorescence violette : le perchlorure de fer développe une coloration bleu foncé. Le OII étant en 2, le groupe Az II^2 est sans doute en 3 et le SO_3II en 6. Il se laisse diazoter et fournit des couleurs.

L'acide provenant du sel G ou γ , cristallise en lamelles peu solubles ; le sel de soude est très soluble, et sa solution manifeste une fluorescence blanche et se colore en grenat par le perchlorure de fer. Il renferme OII en 1, Az II^2 en 7, et SO_3II en 3, car il donne par l'acide nitreux l'acide naphtholsulfureux 1-3 (brevet de la fabrique badoise B 10485) ; son dérivé diazoïque forme des couleurs.

Brevet allemand B 10893, du 18 juillet 1890, de la FABRIQUE BADOISE. — Préparations d'acides sulfoconjugués de l'amidonaphtol 1-8.

L'amidonaphtol 1-8 se prépare en fondant un mélange à parties égales de soude et de potasse à 200-220° et ajoutant en une heure le tiers de son poids d'acide naphthylaminesulfureux 1-8, jusqu'à ce qu'une tâte dissoute dans 10 p. d'acide chlorhydrique dilué ne donne plus de cristaux d'acide naphthylaminesulfureux par le refroidissement. On coule dans l'acide chlorhydrique dilué de son poids d'eau, on fait bouillir, on filtre et on ajoute du sulfate de soude, un poids égal à celui de l'acide naphthylaminesulfureux. Le sulfate d'amidonaphtol précipité est recueilli à froid, lavé et pressé.

Traité par l'acide sulfurique concentré à froid, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve sans résidu dans un excès de soude caustique, il se transforme en dérivé monosulfureux, qui cristallise en fines aiguilles blanches très peu solubles dans l'eau, et dont la solution se colore en bleu verdâtre par le perchlorure de fer.

En chauffant au bain-marie, on obtient l'acide disulfoconjugué, soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'eau salée ou l'acide sulfurique dilué ; le perchlorure de fer donne une coloration bleue.

Brevet C 3063, du 5 octobre 1889, de L. CASSELLA, à Francfort. — Procédé de préparation de l'acide γ -amidonaphtol-sulfureux.

On chauffe en autoclave entre 150 et 200°, par exemple à 185°, pendant 6 heures, 30% de β -naphthylamine- γ -disulfite de soude avec 30% de soude caustique et 36% d'eau ; on dilue, on acidule, on fait bouillir pour chasser les gaz sulfureux et on laisse déposer par le refroidissement l'acide β -amidonaphtol-sulfureux en poudre cristalline.

Brevet français 201467, du 21 février 1891, de L. CASSELLA ET C°. — Certificat d'addition au brevet du 21 octobre 1889 pour un procédé de fabrication des acides amidonaphtholsulfureux.

On chauffe en autoclave 38% d'acide α -naphthylaminetrisulfureux, obtenu par nitration de l'acide naphtalinetrisulfureux et réduction, avec 24% de soude caustique et 36% d'eau, pendant 12 heures à 190°. On dilue et on précipite par un acide l'acide amidonaphtholdisulfureux en petits cristaux assez peu solubles ; ses sels sont très solubles dans l'eau ; il donne facilement, par l'acide azoteux, un dérivé diazoïque en petites paillettes jaunes.

Brevet français 210033, du 6 décembre 1890, de la Société F. BAYER ET Cie. — Procédé de préparation de nouveaux acides amidonaphtolsulfureux et des matières colorantes qui en dérivent.

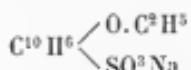
L'acide naphtylaminedisulfureux est fondu avec 2 1/2 p. de soude caustique à 75 p. 100 d'eau, et 0,25 d'eau, à 210° au plus.

Brevet français 206501, du 19 juin 1890, de la FABRIQUE BADOISE. — Production d'un acide 1-8, amidonaphtolsulfureux, de son dérivé benzoylé et de couleurs tétrazoïques bleues qui en dérivent.

La sulfoconjugaison ne présente rien de particulier :

Le dérivé sulfoconjugué est dissous dans 6 p. d'eau et 2 p. de lessive de soude à 40° B.; on ajoute 0,6 p. de chlorure de benzoyle et on agite 1/2 heure, on verse dans 20 p. d'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique, on redissout dans l'eau à 60° et on précipite par le sel.

La maison Cassalla a breveté en Angleterre (n°7067 de 1889) un acide éthyl-naphtolamidosulfureux, en partant de l'acide naphtolsulfureux 2-7, dont le sel de soude est chauffé à 60-80° pendant quelques heures avec la soude et le bromure d'éthyle : on obtient de grands cristaux argentés de l'éthoxynaphthalinesulfite de soude,



qu'on nitre et qu'on réduit. Le groupe AzH^3 doit occuper une position α . Il forme des aiguilles incolores très peu solubles et fournit des composés azoïques.

ACIDES NAPHTOLDISULFUREUX

Nous donnons toujours la première place au groupe OH, qui est 1 ou 2.

Acide 1-2-4. — On l'obtient en sulfoconjuguant les acides 1-2 et 1-4; il n'a pas été décrit. Chauffé avec de l'acide sulfurique faible, il régénère l' α -naphtol; il ne forme pas de dérivés nitrosés ou azoïques, l'acide nitrique le transforme en dinitronaphtol 1-2-4.

Acide 1-4-7. — On l'obtient par diazotation de l'acide III de Dahl du brevet 41937. Il n'est pas décrit. Chauffé avec l'acide sulfurique dilué, il ne régénère pas le naphtol; il fournit un dérivé nitrosé soluble qui, chauffé avec l'acide nitrique, donne le jaune de naphtol S.

Acide 1-4-6. — On l'obtient en diazotant l'acide II de Dahl du brevet 41937. Il n'est pas décrit.

Acide 1-4-8. — C'est l'acide S, du brevet Schöllkopf 40571, ou l'acide α -naphtol- β -sulfureux de Bernthsen; on l'obtient en chauffant la naphtosultone (anhydride de l'acide naphtolsulfureux 1-8), avec 2 à 3 p. d'acide sulfurique à 66° B. au bain-marie, jusqu'à ce qu'une tâche se dissolve complètement dans l'eau (brevet 40571, p. 591) ou en diazotant l'acide naphtylaminedisulfureux correspondant (brevet 45776).

Son sel de soude cristallise en lamelles à une molécule d'eau, très solubles dans l'eau. Le perchlorure de fer colore sa solution en bleu foncé; l'acide nitrique le transforme en acide dinitronaphtolsulfureux peu soluble (jaune brillant);

fondu avec les alcalis, il donne l'acide dioxynaphthalinesulfureux S (brevet anglais 13655 de 1889, de Bayer).

Il fournit un anhydride, acide- β -naphtosultonesulfureux, dont le sel de soude se forme en traitant la naphtosultone par 8 p. d'acide sulfurique à 5 p. 100 d'anhydride, froid, jusqu'à ce qu'une tâte soit complètement soluble dans l'eau; on coule dans un mélange refroidi extérieurement de 12 p. de glace et 16 p. d'eau de sel saturée; le sel de soude cristallise après quelque temps (brevet en instance B 9553 de le Badische). Ce sel de soude $C^{10}H^8S^2O^6Na$, 3 aq. forme des petites lamelles et se transforme facilement en acide naphtholdisulfureux; sa solution ne se colore pas par le perchlorure de fer; l'ammoniaque le dissout et par l'acide chlorhydrique donne un précipité de naphtolsulfamidosulfite de soude à 2 équivalents d'eau.

Acide α -naphtol- ε -disulfureux d'Andresen, 1-3-8. — C'est l'acide nouveau du brevet 45776, brevet anglais 4625 de 1882; son sel de soude cristallise avec 6 aq. en prismes solubles dans 5,5 parties d'eau froide; il est précipité de ses solutions par le sel, le perchlorure de fer donne une coloration bleu foncé. Par nitration, il ne fournit pas de jaune.

Enfin, il existe une série de brevets revendiquant des acides α -naphtholdisulfureux, évidemment mélangés et composés, sans doute, des isomères 1-2-7 et 1-4-7, d'après les procédés suivants :

1° Seltzer, brevet allemand 20716, du 20 janvier 1882. — Faire dissoudre de l' α -naphtol dans le double de son poids d'un mélange de 5 p. anhydride sulfurique à 45 p. 100 et 2 p. acide à 66°, en empêchant la température de s'élever au-dessus de 50°, puis ajouter poids égal d'anhydride à 45 p. 100.

2° Levinstein, brevet anglais 5692 de 1882. — α -naphtol dans 4 p. d'acide sulfurique à 172° Tavaddle (densité 1,86) à 100°, puis chauffer 1 heure à 130°.

3° Vignon, brevet allemand 32291 du 27 février 1884 et anglais 6872 de 1884. — Chauffer 8 à 10 heures à 100-110° 30% d' α -naphtol avec 90% d'acide sulfurique monohydraté, verser dans 600^{lit} d'eau, saturer par un lait de chaux et transformer en sel de soude, ou — brevet anglais provisoire 9808 de 1884 — avec 6 p. d'acide sulfurique à 66° pendant 8 ou 10 heures à 80-100°.

4° Durand et Huguenin, brevet anglais provisoire 2591 de 1883. — Chauffer 5 heures à 100° l' α -naphtol avec 5 p. d'acide sulfurique monohydraté et 2 p. d'acide phosphorique glacial.

5° Leonhardt et C°, brevet anglais 44348 de 1887, α -naphtol chauffé 2 heures à 125-130°, avec 2-3 fois son poids d'acide sulfurique à 65-66° B.

Un acide impur, qui paraît être surtout 1-3-7 ou 2-4-7, a été obtenu par Glücke et Rudolph (brevet allemand 38281, du 2 septembre 1883 et anglais 13746 de 1885) en fondant à la soude un acide α -naphthalinetrisulfureux qui est lui-même un mélange : car, transformé en chlorure, il est séparé par la benzine en deux produits, l'un soluble, l'autre insoluble.

Acide 2-1-6. — Armstrong l'a obtenu en traitant le β -naphtol, dissous dans le sulfure de carbone, par 2 molécules de chlorhydrine sulfurique; son sel de baryte cristallise en larges prismes assez peu solubles, et l'acide nitrique le transforme en dérivé nitré assez peu soluble.

Acides 2-3-6 et 2-6-8 ou R et G. En traitant le β -naphtol par 2 à 3 p. d'acide

sulfurique concentré à 100-110°, on obtient presque exclusivement un mélange de deux acides disulfoconjugués, l'un G ou γ , ayant l'oxhydryle en 2 et les groupes SO³H en 6 et 8, l'autre, ayant ces mêmes groupes en 3 et 6; les deux acides peuvent être séparés par la dissolution de leurs sels de soude dans l'alcool, qui laisse le sel R et dissout un sel G, que l'on a plus tard reconnu être un mélange dans lequel domine le sel γ . Voici les méthodes indiquées pour séparer ces acides :

On peut à volonté obtenir plus de sel R ou G. Le sel G se formant par sulfoconjugaaison de l'acide crocique, en opérant d'après le brevet 36491, cité plus bas, on forme surtout de l'acide crocique qui se transforme en acide G, et un peu d'acide de Schaeffer qui est plus difficile à sulfoconjuguier; si on veut de l'acide R, on chauffera le mélange de β -naphtol et d'acide à 100-110°, ce qui développe beaucoup d'acide de Schaeffer, lequel en se sulfoconjuguant à cette température se transforme en acide R.

1^o Griess prépare ses acides avec 1 p. de naphtol- β et 2 à 3 p. d'acide sulfurique concentré ou mieux fumant, chauffés à 100-110° jusqu'à ce que le mélange ne renferme plus de β -naphtol libre; on dilue, on sature à l'ébullition de carbonate de baryte et on filtre; par le refroidissement, on obtient des lamelles blanches brillantes du β -naphtolmonosulfite, tandis que les sels disulfo, restés dissous, sont décolorés par le noir et évaporés jusqu'à ce que le liquide par refroidissement se prenne en gelée devenant peu à peu cristalline; en reprenant par l'eau, le sel G se dissout, le sel R reste presque complètement insoluble. On en obtient les acides que l'on fait cristalliser par évaporation au feu, puis dans l'air sec.

2^o L'usine de Höchst a breveté sous le n° 3229 du 24 avril 1878, un procédé de séparation des sels de soude obtenus comme plus haut par 3 à 4 p. d'alcool à 80-90°, qui dissout le sel G et laisse le sel R.

3^o La fabrique Beyer et Kegel de Leipzig a breveté, le 19 avril 1884, sous le n° 33916, un procédé de séparation par le sel marin; on mélange assez rapidement 100^{kg} de β -naphtol à 400^{kg} d'acide sulfurique concentré et chauffé à 125°, on maintient la température 5 à 6 heures à 125-150°; puis on reprend par l'eau et on transforme en sel de soude, dont on sature la solution de sel; on laisse refroidir; le sel qui donne les nuances les plus bleues (sel R) cristallise; celui à nuances plus jaunes (sel G) reste dissous; on lave le dépôt à l'eau de sel concentrée jusqu'à ce que celle-ci coule presque incolore; les produits peuvent alors être employés directement à la fabrication des couleurs. Cette séparation peut aussi s'effectuer sur les sels de chaux, et avec les sels acides aussi bien qu'avec les sels neutres.

La préparation du sel γ qui est le sel G purifié, est décrite dans le brevet 36491 du 1^{er} mars 1884, à l'usine de Höchst, demandé par la fabrique Casella sous le n° F. 2964; on l'obtient par la sulfoconjugaaison de l'acide de Bayer : 1 p. de β -naphtol est mélangée à 5 p. d'acide sulfurique concentré à 0°, et la température est amenée à 60° pendant 36 heures; il se forme principalement de l'acide naphtoldisulfureux et un peu d'acide de Schaeffer.

On peut aussi mélanger 1 p. de β -naphtol avec 4 p. d'acide sulfurique concentré à 66°, ce qui fait monter la température vers 50-60°; on la maintient 48 heures

à 60°, ou on laisse le mélange 8 ou 10 jours à 20°; on sépare les acides formés par cristallisation de leurs sels, notamment ceux de baryte et de soude, qui sont plus solubles sous la forme γ que sous celle des impuretés, ou les sels de potasse qui offrent le cas inverse. Lorsque les sels sont destinés à faire des composés azoïques, la séparation est souvent possible par la précipitation fractionnée de la couleur; car la combinaison du scl γ n'est pas immédiate, et les autres acides se séparent combinés au dérivé diazoïque; par exemple on titre une petite quantité du mélange avec une solution de chlorhydrate de diazonaphthaline de richesse connue; et aux acides bruts on ajoute une quantité calculée de sel de diazobenzol, diazotoluène, diazoxylène, ce qui donne une matière colorante que l'on précipite par le sel: il reste alors en solution le sel γ pur.

La fabrique Gans de Francfort (brevet 33049 du 15 janvier 1885) a breveté la transformation de l'acide β-naphtylamine-γ-disulfureux en acide β-naphthol-γ-disulfureux par diazotation, et d'après ce brevet, on obtient également ce sel γ en dissolvant dans 100 litres d'eau 23% de β-naphtylaminedisulfite de baryte, et ajoutant 5% d'acide sulfurique, on filtre et on ajoute lentement 3%, 500 de nitrite de soude, puis du sel marin; le dérivé diazoïque se précipite en cristaux brun jaune, on le traite par l'eau bouillante avec 2 à 3 p. 100 d'acide sulfurique; la solution dégage de l'azote et renferme l'acide γ, dont on fait le scl de potasse ou qu'on emploie directement pour préparer les matières colorantes.

Enfin un brevet de Baum, demandé sous le n° 4199 B, le 13 septembre 1883, indique le procédé de préparation de l'acide R en partant de l'acide de Schaeffer; on mélange entièrement 1 p. de sel de potasse bien desséché de cet acide, 1 p. de pyrosulfate de potasse $K_2S_2O_7$, puis 0,8 à 1 p. d'acide sulfurique monohydraté et on chauffe à 120-130°. Quand tout est dissous, on chauffe 5 à 6 heures à 150-160° et on laisse refroidir; il se forme presque exclusivement le sel R.

L'acide R cristallise en aiguilles soyeuses blanches, qui sont déliquescentes à l'air, il est très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Le sel de soude est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool même dilué et l'eau salée. Le sel de baryte cristallise en aiguilles à 6 molécules d'eau, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans 12 p. d'eau chaude, presque insolubles dans l'alcool. Les solutions des sels ont une fluorescence vert-bleuâtre.

L'acide G ou γ, ressemble à son isomère, mais il est encore plus déliquescent à l'air. Le scl de soude cristallise en tables rhombiques ou en prismes très solubles dans l'eau et l'alcool. Le sel de potasse se dissout dans 2 1/2 p. d'eau bouillante. Le sel de baryte forme de petits prismes blancs à 8 molécules d'eau, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Acides 2-3-7. — On le prépare d'après le brevet suivant :

Brevet allemand 44079, du 15 mars 1887, à L. CASSELLA ET C^{ie}. — Procédé de préparation d'un nouvel acide disulfureux du β-naphthol.

En sulfoconjuguant l'acide β-naphtholsulfureux F, on obtient un nouvel acide β-naphthol-2-disulfureux; les proportions sont de 50% sel F pour 100% d'acide à 66°,

chauffé à 120°, température que l'on maintient environ douze heures, jusqu'à ce qu'une tête donne avec la diazonaphthaline un rouge grenat qui teint plus bleu que le Bordeaux R du commerce. On peut abréger l'opération et réduire la température au moyen des pyrosulfates ou de l'acide sulfurique fumant.

Le produit dilué est saturé par la chaux; on filtre et on transforme en sel de soude, qui est très soluble dans l'eau avec fluorescence verte, peu soluble dans l'alcool; cette solution aqueuse peut être employée telle quelle à la fabrication des couleurs azoïques.

Pour le purifier, on le précipite par le chlorure de baryum, on fait bouillir et on sépare par filtration le sel de baryte très peu soluble dans l'eau bouillante (dans 185 parties) et cristallisé en petits prismes de la formule $C^{10}H^5(OH)(SO_3)^2Ba + 2 1/2 eq.$

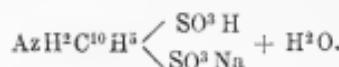
Cet acide à renferme l'oxhydrile en 2 et les groupes SO_3H en 3 et 7; il se distingue de l'acide G en ce que ce dernier ne se combinant pas aux dérivés azoïques, l'acide à donne de belles couleurs, par exemple avec la diazonaphthaline, on a un précipité cristallin violet, tandis que le sel R, de son côté, donne un volumineux précipité brun rouge, et que son sel de baryte ne renferme que 6 molécules d'eau et se dissout dans 12 p. d'eau bouillante.

BREVETS SUR LES ACIDES α -NAPHTOLDISULFUREUX

Brevet allemand 45776, du 16 mars 1888, et anglais 4625 de 1888 à la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS DE BERLIN. — Procédé de préparation d'un nouvel acide α -naphtoldisulfureux.

En traitant la naphtaline par l'acide sulfurique fumant ou la chlorhydrine sulfurique à la température ordinaire, puis nitrant et réduisant le produit, on obtient un mélange de deux acides naphtylaminedisulfureux, séparables par cristallisation des sels de soude; celui qui est peu soluble est identique avec l'acide du brevet 40571 et correspond à l'acide de Schöllkopf (p. 575); l'autre est nouveau et porte le nom d'acide α -naphtylamine- δ -disulfureux; par l'acide azoteux il fournit un nouvel acide naphtoldisulfureux.

On mélange peu à peu en refroidissant, 20^{kg} de naphtaline avec 100^{kg} d'acide fumant à 23 p. 100 d'anhydride; après dissolution, on y fait couler en mélangeant avec soin et refroidissant avec de la glace, 14^{kg} d'acide nitrique à 45° B. La réaction terminée, on verse le tout dans 1000 litres d'eau et on sature par la chaux; on filtre, on concentre un peu, on réduit par le fer et l'acide sulfurique, on précipite encore par la chaux, on filtre, on transforme en sel de soude et on évapore à cristallisation. Le sel de Schöllkopf neutre cristallise, on filtre et on traite la solution par l'acide chlorhydrique; il se sépare le sel acide du nouveau composé; on le purifie par cristallisation dans 5 p. d'eau bouillante; il a alors la formule



Par distillation avec la chaux il régénère l' α -naphtylamine.

Pour le transformer en acide naphtoldisulfureux, on passe d'abord par le dérivé diazoïque qui cristallise en aiguilles incolores peu solubles; on le presse et on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique très dilué, on neutralise par la chaux, on filtre et on transforme en sel de soude; par cristallisation, on obtient de longs prismes incolores de sel neutre de soude du nouvel acide, lequel cristallise avec 6 molécules d'eau, tandis que le sel de soude de l'acide de Schöllkopf cristallise en lamelles à 1 molécule d'eau. L'acide nitrique sert encore aisément à la distinction de ces deux isomères; l'acide de Schöllkopf laisse cristalliser le jaune brillant (p. 591), celui-ci fournit des produits d'oxydation; et dans les mêmes conditions, le troisième acide connu, celui du brevet 32291, et qui est probablement un mélange de deux isomères,

donne un mélange de dinitronaphtol et d'acide dinitronaphtholsulfureux du brevet 10785. Enfin, on peut encore distinguer ces acides d'après la réaction avec les dérivés diazoïques :

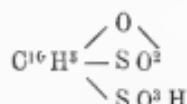
	DIAZO BENZOL		DIAZONAPHTALINE	
	Solution alcaline	Solution acétique	Solution alcaline	Solution acétique
Acide du brevet 32291.	orange	rouge	rouge	brun
— 40571.	rouge	jaune	rouge bleuâtre	rouge bleuâtre
Nouveau	orange	rien	rouge bleuâtre	rouge bleuâtre

Enfin, ce nouvel acide donne avec les composés tétrazofiques du diphenyle, du dierésyle, du stilbène, des couleurs teignant directement le coton en bain alcalin.

Les trois brevets suivants sont relatifs aux anhydrides des deux acides précédents, qui renferment tous les deux un groupe OH et un groupe SO³H dans la relation 1-8 ou péri, et peuvent donner la sultone d'Erdmann sulfoconjuguée.

Brevet allemand 55004, du 10 avril 1884, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de transformation de l'acide naphtoldisulfureux- α du brevet 45776 en acide naphtosultonesulfureux- α du brevet 52724.

L'acide α -naphtylaminedisulfureux- α du brevet 45776 étant transformé en composé diazoïque, on peut, de ce dérivé, obtenir soit l'acide naphtoldisulfureux- α du même brevet, soit l'acide naphtosultonesulfureux- α du brevet 52724, qui a été décrit sommairement dans le brevet 53934 comme acide ζ . Cette transformation de l'acide naphtylamine- α -disulfureux en deux acides naphtoldisulfureux différents s'explique par ce fait que l'un des deux peut facilement se transformer en l'autre, et que si l'acide naphtol- α -disulfureux est le vrai, l'acide ζ est un acide lactonique ou anhydride interne, le sulfodérivé de la naphtosultone, soit :



Les différences entre ces acides sont indiquées par le tableau suivant des propriétés de leurs sels de soude :

	ACIDE ζ	ACIDE α
Composition	C ¹⁰ H ⁶ S ² O ⁶ Na + 3aq.	C ¹⁰ H ⁶ S ² O ⁷ Na ² + 6aq.
Eau froide	peu soluble	très soluble
Perchlorure de fer	cristaux blancs	coloration bleu foncé
Acide nitrique à chaud	attaque lentement	oxydation vive
Ammoniaque concentrée à froid	acide sulfamidosulfureux du brevet 53943.	pas d'altération.

La transformation de l'acide ζ en α a lieu par les agents hydratants, par exemple ébullition de plusieurs heures avec l'eau, par les alcalis et terres alcalines libres à

froid, et soit en partie à froid, soit à chaud, par les carbonates et bicarbonates alcalins, les carbonates d'ammoniaque, de chaux, des métaux, ou les oxydes métalliques ; on arrive au même résultat par ébullition de quelques heures avec les acides minéraux faibles ou par l'action de certains sels à réaction alcaline, acétate, borate, phosphate de soude.

La réaction inverse peut se faire par les agents déshydratants ; par exemple, le sel de soude est chauffé un moment avec l'acide sulfurique concentré ou traité rapidement à froid par l'acide fumant ; on arrive aux mêmes résultats par l'anhydride phosphorique, l'oxychlorure de phosphore, etc. Par exemple, 60⁴s de sel de soude ϵ sont dissous dans 100⁴s d'acide à 66°, chauffés quelques heures à 100°, et après refroidissement, coulés sur 200⁴s de glace ; le sel de soude ζ peu soluble se précipite, on le lave, on le presse et on le séche.

Brevet allemand B 9553, du 26 avril 1889, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation d'une nouvel acide naphtosultonesulfureux.

La naphtosultone est chauffée à 100° avec 8 p. d'acide sulfurique monohydraté ou fumant à 5 p. 100 d'anhydride, jusqu'à ce qu'une tâte soit entièrement soluble dans l'eau ; on coule le tout sur un mélange de 12 p. de glace et 16 p. d'eau saturée de sel ; on recueille le sel de soude de l'acide δ -naphtosultonesulfureux.

On peut remplacer la naphtosultone par le sel de soude de l'acide 1-8-naphtosulfureux, en chauffant jusqu'à ce qu'une tâte, traitée par la glace et le sel, donne le précipité de sel de soude δ .

Brevet allemand 52724, du 16 septembre 1888, à EWER ET PICK. — Procédé de préparation d'un acide naphtosultonesulfureux.

D'après le brevet 45229 (p. 554), on obtient en sulfoconjuguant l'acide β -naphtylsulfureux à une température modérée un acide α - β -naphthalinedisulfureux caractéristique. Par nitration, on en obtient un acide nitré, que la réduction transforme en un acide α -naphtylamine- ϵ -disulfureux identique à celui du brevet 45776 (p. 579). En diazotant cet acide, portant à l'ébullition et refroidissant rapidement sans emploi de chaux ou d'alcali, on obtient cet acide naphtosultonesulfureux qui, par les alcalis, se transforme rapidement en l'acide naphtoldisulfureux du brevet 45776.

Bernthsen a publié dans les *Berichte* (xxii, 3328) une étude des deux acides α -naphtylamine- ϵ -disulfureux et α -naphtol- ϵ -disulfureux. Il fait remarquer que ce dernier acide est très difficile à obtenir par le procédé du brevet précédent.

Il est préférable de partir de l'acide α - β -naphthalinedisulfureux d'Ewer et Pick (brevet 45229), de le nitrer, ce qui fournit un sel acide de soude ou de potasse bien cristallisé, puis de le réduire. Ce composé est un dérivé de l' α -naphtylamine, et non de la β comme le dit le brevet en instance E 2318 des mêmes auteurs.

Le même acide α -naphtylamine- ϵ -disulfureux s'obtient, d'après la fabrique Badoise, en chauffant à 90-110° la naphtaline avec 5 fois son poids d'acide sulfurique monohydraté ; ou en chauffant à 90° la naphtaline avec l'acide sulfurique concentré, rajoutant de l'acide fumant pour le ramener à l'état monohydraté, puis chauffant à 100-120° au plus ; l'acide disulfureux est nitré et précipité par le sel, puis réduit ; le sel neutre de soude donne par les acides minéraux un dépôt de sel acide, soluble dans 30 parties d'eau froide et précipité par le sel marin en aiguilles à 2 molécules d'eau ; le sel neutre renferme 6 molécules d'eau, est très soluble et se précipite par addition de soude. Le sel neutre de baryte est soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, et cristallise avec 3 ou 4 molécules d'eau ; le sel acide est plus soluble à froid et renferme 2 1/2 aq. L'acide libre cristallise avec 3 molécules d'eau.

L'acide α -naphtol- α -disulfureux s'obtient par diazotation du précédent et ébullition avec l'eau à 3 t/2 p. 100 d'acide sulfurique. Si on refroidit cette solution rapidement, il se dépose un anhydride $\text{SO}_3^{\frac{1}{2}} \text{C}^{10}\text{H}^5\text{.SO}^3\text{Na} + 3 \text{aq}$. qui a été décrit dans un brevet comme acide ζ -naphtoldisulfureux (brevet suivant) soluble dans 93 p. d'eau froide, plus soluble à chaud, précipité par l'eau salée, ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer ou le sulfate de cuivre; le sel de baryte correspondant est presque insoluble; l'acide libre cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 241°. Le sel de soude se dissout dans l'ammoniaque en donnant un sulfamidonaphtolsulfite de soude $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{AzS}^2\text{O}^6$, aq., assez soluble dans l'eau froide; le sel sodico-ammonique est décrit dans le brevet 53934.

Cet anhydride se dissout dans les alcalis en donnant l'acide naphtoldisulfureux, qu'on obtient également en saturant par la chaux le liquide acide après décomposition du dérivé diazoïque; on transforme en sel de soude à 6 molécules d'eau, soluble dans 5,5 parties d'eau et précipité par le sel; sa solution aquacuse diluée donne, avec le perchlorure de fer, une belle coloration bleue intense; le sel traité par l'acide nitrique réagit violemment mais sans donner de binitronaphitol.

Les groupes OII ou Az II² étant en 1, les groupes SO³ II sont en 3 et 8; tandis que dans l'acide de Schöllkopff ils sont en 4 et en 8; aussi l'acide de Schöllkopff donne-t-il facilement un anhydride comparable au précédent. Le sel de soude de cet anhydride cristallise en lames minces à 3 équivalents d'eau, plus solubles que le sel α , mais moins que le vrai α -naphtol- β -disulfite de soude; le sel de baryte est également soluble. Le sulfamidonaphtolsulfite de soude cristallise en tables rhombiques à 2 molécules d'eau.

Brevet allemand 53934, du 30 mars 1889, de la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé de préparation de l'acide naphtolsulfamidosulfureux.

Certains dérivés sulfoconjugués se comportent vis-à-vis de l'ammoniaque d'une manière spéciale en la fixant, et donnent des composés azotés qui sont vraisemblablement des sulfamides, et qui s'unissent sur dérivés diazoïques pour donner des matières colorantes.

On sait ainsi que le sel de soude de l'acide naphtol α - β -disulfureux (du brevet 52354), fournit une poudre cristallisée très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, et de formule $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{AzS}^2\text{O}^6\text{Na} + 3 \text{H}^2\text{O}$, sel que nous appelons acide ζ -naphtolsulfamidosulfureux, qui fournit plusieurs autres sels bien cristallisés.

Revendication. — Procédé pour préparer un acide naphtolsulfamidosulfureux en faisant agir l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique ou le gaz ammoniac sur l'acide naphtol α - β -disulfureux (du brevet 52724).

ACIDES NAPHTOLTRISULFUREUX

Un acide α -naphtoltrisulfureux se prépare comme terme de transition pour la fabrication de l'acide dinitronaphtolsulfureux (p. 590, brevet 10785.)

On traite 10^{kg} d' α -naphtol par 20^{kg} d'acide sulfurique fumant à 25 p. 100 d'anhydride, vers 40-50°; jusqu'à ce qu'une tâte traitée par l'eau ne donne plus de naphtol; on ajoute alors 18^{kg} d'acide à 70 p. 100 d'anhydride, et on continue à chauffer, tant qu'une tâte traitée par l'acide nitrique et diluée donne du dinitronaphtol; quand le liquide reste clair et précipite par la potasse le dinitronaphtolsulfite de potasse peu soluble, la réaction est achevée.

Cet acide renferme les groupes SO₃H aux places 2, 4, 7. Chauffé avec l'acide sulfurique dilué à 65 p. 100, il perd deux groupes SO₃H et se transforme en acide naphtolsulfureux 4-7 (Liebmann et Studer, brevet anglais 7812 de 1887).

L'acide libre cristallise difficilement en petites aiguilles.

Le sel de potasse est très soluble dans l'eau et bien cristallisé.

Schulze fait agir sur l' α -naphtol 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride, et achève la combinaison en chauffant 2 heures au bain-marie. Il se forme un mélange d'acide di- et trisulfureux qu'on sépare par les sels de potasse ou mieux par les chlorures, celui de l'acide disulfureux étant soluble dans l'éther qui dissout très peu de chlorure trisulfureux.

Un acide β -naphtoltrisulfureux OH₂SO₃H 3.5.8, est décrit dans le brevet allemand 22038, du 26 mai 1882, et anglais 2544 de 1888, à la fabrique de couleurs de Höchst. On le prépare en incorporant 1 p. de naphtol- β à 4 ou 5 p. d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride, à 140-150°, en chauffant jusqu'à ce qu'une tâte donne par l'ammoniaque une solution à fluorescence vert pur et par le diazoxylène en solution alcaline une couleur seulement après quelque temps; la transformation est alors complète et on transforme comme d'ordinaire en sel de soude.

Nietzki (*Chemiker Zeitung*, 1891, p. 296), lui attribue la constitution 2-3-6-8 et en a obtenu une sulfone dans la position ortho ou 2-3, en opérant comme suit : le δ -naphtol est incorporé à 5 1/2 p. d'acide sulfurique fumant à 40 p. 100 d'anhydride, sans dépasser 95°, puis porté 6 heures à 120°. On coule sur la glace; le dépôt cristallin de sulfone est filtré et pressé : on neutralise le gâteau par du carbonate de soude, et on fait cristalliser le sel de soude en ajoutant à la solution bouillante du sel marin, jusqu'à ce que les eaux mères ne donnent plus avec un alcali la fluorescence jaune verdâtre de l'acide β -naphtoltrisulfurcux.

Le sel de soude de cet acide naphtosulfonedisulfureux est très soluble, et par suite très difficile à séparer complètement du sel marin. Il ne se combine pas aux composés diazoïques pour donner des matières colorantes, et ne donne pas de coloration violette en solution neutre avec le perchlorure de fer. Sa solution, avec un acide d'alcali, se colore en jaune, mais sans fluorescence : celle-ci n'apparaît qu'après ébullition.

D'après Levinstein (*Berichte*, XVI, 462, et brevet anglais 706 de 1883), on prépare d'abord un dérivé monosulfureux avec 1 p. de β -naphtol et 2 p. d'acide

sulfurique anglais à 70-80°; on en fait un acide disulfureux en rajoutant 2 p. d'acide et chauffant assez longtemps à 120°; enfin on mélange encore 2 p. d'acide sulfurique fumant à 40 p. 100 d'anhydride et on chauffe assez longtemps à 130°. Cet acide ne donne pas de couleur avec le diazoxylique.

Brevet F. 4569, du 2 février 1890, de la fabrique F. BAYER d'Elberfeld. — Préparation d'un acide α -naphtoltrisulfureux.

La naphtosulfone, ou l'acide naphtoldisulfureux du brevet 40571, est dissoute dans 2 p. 1/2 d'acide sulfurique à 25 p. 100 d'anhydride, et abandonné à froid ou même vers 50-60° jusqu'à ce qu'une tâche ne donne plus de couleur avec un dérivé diazoïque; on coule sur de la glace, on sature par la chaux et on transforme en sel de soude; celui-ci, additionné d'acide chlorhydrique, donne un précipité dense cristallin de sel acide de soude. Le sel neutre est très soluble dans l'eau avec fluorescence verte. Par fusion avec les alcalis, il fournit une dioxynaphtaline disulfoconjuguée, qui donne de beaux dérivés azoïques.

Brevet 50058, du 1^{er} février 1890, au Dr Koch, à Marburg. — Préparation d'un nouvel acide naphtoltrisulfureux et d'un anhydride interne, l'acide naphtosulfonedisulfureux.

L'acide naphtalinetrisulfureux du brevet 38281 (p. 556) est nitré en liqueur sulfurique; il est inutile de l'isoler au préalable: il suffit d'ajouter l'acide nitrique à la solution brute renfermant cet acide et de chauffer au bain-marie; on dilue ensuite et on ajoute la quantité nécessaire de copeaux de fer, ou sature par la chaux, ou filtre et on isole l'acide naphtylaminetrisulfureux, qui se distingue de ses isomères en ce que ses solutions alcalines n'ont pas de fluorescence, et que son dérivé diazoïque est incolore et non jaune.

Le sel de soude de cet acide naphtylamine trisulfureux est alors redissous dans l'eau, traité par la quantité nécessaire de nitrite de soude et un excès d'acide sulfurique, chauffé à l'ébullition, puis on sature par la chaux, on filtre et on transforme en sel sodique (naphtoltrisulfite); par la concentration celui-ci cristallise en très petites aiguilles. Si, au lieu de saturer par la chaux, on laisse cristalliser la solution, il se dépose le sel disodique d'un acide naphtosulfonedisulfureux, cristallisant en petites aiguilles et soluble sans fluorescence; l'ammoniaque le transforme en naphtolsulfamidodisulfite de soude; les alcalis le transforment en naphtoltrisulfite.

Cet acide naphtoltrisulfureux, de constitution 1-3-6-8, et son anhydride donnent des dérivés azoïques très beaux et bien plus bleus que l'acide du brevet 22038.

ACIDES AMIDONAPHTOLDISULFUREUX

Witt n'a étudié que les dérivés des acides naphtoldisulfureux R et G.

Acide R. — On part du ponceau GG du commerce, combinaison du sel R avec le diazobenzol, qui renferme toujours à côté de l'acide R un peu d'acide monosulfureux de Schaeffer, dont on ne peut le débarrasser et qui trouble la netteté des résultats.

Ce produit traité par le chlorure stanneux donne une liqueur limpide, même après refroidissement; cependant après quelque temps, on observe la formation d'aiguilles blanches soyeuses, qu'on obtient en plus grande quantité si l'on mélange le liquide aussitôt la réduction finie, avec son volume de solution saturée de sel; tout se prend en une bouillie de cristaux qu'on filtre à la trompe, qu'on lave à l'alcool et à l'éther et qu'on fait sécher.

Pour préparer ce produit en certaine quantité, on dissout 40^{es} de ponceau GG du commerce, dans 300^{es} d'eau bouillante, on laisse un peu refroidir, sans que

la couleur se sépare, et on ajoute 45% de chlorure stanneux dissous à douce chaleur dans 50% d'acide chlorhydrique de densité 1,19; on laisse reposer jusqu'à décoloration, on filtre rapidement et on ajoute 300g de sel marin saturé.

On filtre les cristaux aussitôt formés à la trompe; on les lave à l'alcool à 50 p. 100 d'abord, puis à 95 p. 100, enfin à l'éther, et on les fait sécher à l'étuve.

Ces cristaux constituent un amidonaphtholdisulfite monosodique, stable à l'état sec, mais dont la solution aqueuse se décompose avec une facilité tout à fait extraordinaire, surtout à chaud, en donnant un dioxynaphthalinedisulfite sodico-ammonique, cristallisé en lamelles grises, très solubles dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et dont la solution se colore en brun à l'air.

L'amidonaphtholdisulfite monosodique ressemble beaucoup aux dérivés monosulfureux; en solution alcaline, il brunit à l'air; en solution neutre, les oxydants produisent le même effet; il réduit instantanément les sels d'argent. Il ne donne de composés colorés caractéristiques ni avec les dérivés diazoïques, ni avec la nitrosodiméthylaniline.

Acide G ou γ. — On part de l'orangé-G du commerce, combinaison du sel G avec le diazobenzol, parfaitement cristallisée; son sel de chaux est caractéristique et se forme par le mélange de la solution de colorant commercial avec le chlorure de calcium, en gros cristaux dichroïques peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud.

Par la réduction au chlorure stanneux, il fournit une solution limpide même après un assez long repos; l'addition de sel précipite des prismes blancs d'un amidonaphtholdisulfite monosodique; en opérant comme pour l'isomère précédent, on l'obtient tout à fait pur.

En solution alcaline, il brunit à l'air (ou en solution neutre avec les oxydants), mais bien plus lentement que le sel R; de même la réduction du sel d'argent n'est pas instantanée, mais n'a lieu qu'après quelques minutes.

L'ébullition de ses solutions donne lieu aux mêmes phénomènes de transposition moléculaire qu'avec le sel R (voyez le brevet suivant).

Bernthsen mentionne (*Berichte*, XXIII, 3088) le dérivé amidé de l'acide α-naphtholdisulfureux, possédant OH en 1, AzH² en 2, SO³H en 3 et 8.

Brevet allemand 49857, du 13 janvier 1889, du Dr O.-N. WITT. — Procédé de préparation d'un acide amidonaphtholdisulfureux et d'un acide α-β-dioxynaphthalinedisulfureux.

En réduisant par le chlorure stanneux les dérivés azoïques formés avec les acides naphtholdisulfureux R et G, on obtient des acides amidonaphtholdisulfureux.

Par exemple, 40% d'orangé G du commerce sont dissous dans 250 litres d'eau bouillante et additionnés d'une solution chaude de 45% de chlorure stanneux dans 50 litres d'acide chlorhydrique de densité 1,19; en dissolvant dans le liquide décoloré 60% de sel marin, il se sépare des cristaux blancs du sel monosodique de l'acide amido-β-naphtholdisulfureux, qu'on recueille et qu'on séche.

En solution maintenue quelque temps bouillante, il subit une transposition moléculaire et donne un dioxynaphthalinedisulfite de soude et d'ammoniaque.



Les acides dioxynaphthalinedisulfureux ainsi obtenus sont extrêmement solubles ; ils offrent certains caractères du tannin, comme de précipiter la gélatine, de tanner les peaux et de servir de mordants aux couleurs d'aniline pour l'impression du coton.

Brevet allemand 53023, du 7 septembre 1889, et anglais 15175, de 1889, de la FABRIQUE DE COULEURS DE HÖCHST. — Procédé de préparation des acides amidonaphtholdisulfureux et amidodioxynaphthalinemonomosulfureux.

Acide amido- β -naphtholdisulfureux. — Dans une chaudière munie d'un agitateur, on mélange 100^{kg} de β -naphtylaminetrisulfite de soude, 200^{kg} de soude caustique sèche et 50 litres d'eau ; en chauffe vers 230° ; la réaction commence déjà vers 200°, mais on pousse à la température indiquée qu'on maintient 12 à 18 heures, ou même à 240-260° ce qui abrège beaucoup l'opération ; la masse se colore en rouge et jette des écumes ; au bout d'un quart d'heure elle se calme et s'épaissit ; la réaction est alors terminée.

On reprend par l'eau, on acidule fortement et on laisse l'acide se déposer en poudre blanche et cristalline. Dans la plupart des cas, on peut même employer la solution débarrassée d'acide sulfureux directement à la préparation des matières colorantes.

L'acide et ses sels sont très solubles dans l'eau ; les solutions des sels acides ont une fluorescence bleu-violacé qui passe au bleu-vert par les alcalis.

Acide amidodioxynaphthalinesulfureux. — Si on porte le mélange précédent de 240 à 280°, la masse devenue épaisse fond de nouveau, et au bout de 2 heures environ le deuxième groupe sulfureux est remplacé par un oxydryle ; on isole l'acide comme plus haut ; il est peu soluble dans l'eau, et forme de longues aiguilles incolores et brillantes ; les sels alcalins sont très solubles avec fluorescence bleu-violet.

Revendications. — 1^o Procédé pour préparer des sels de l'acide amidonaphtholdisulfureux, consistant à traiter l'acide β -naphtylaminetrisulfureux (obtenu d'après le brevet 27378, par l'action de l'ammoniaque sur l'acide β -naphtoldisulfureux du brevet 22038), ou les sels de cet acide, par les alcalis caustiques avec ou sans pression, à 200-260°.

2^o Procédé pour préparer les sels de l'acide amidodioxynaphthalinemonomosulfureux, consistant à chauffer :

- a) Les sels de l'acide β -naphtylaminetrisulfureux spécifié en 1^o,
 - b) Les sels de l'acide amidonaphtholdisulfureux préparé suivant le procédé décrit au n^o 1,
- avec des alcalis caustiques, avec ou sans pression, à 240-280°.

L'acide amidonaphtholsulfureux, dont il est question dans ce brevet, offre la particularité de se laisser diazoter, inversement de ceux de Witt. Les solutions de ses sels neutres se colorent avec le perchlorure de fer en brun foncé et avec le chlorure de chaux en brun qui passe par un excès de réactif. Sa constitution probable est 1-7=3-6.

L'acide amidodioxynaphthalinesulfureux se laisse aussi diazoler.

Le brevet français 210033 du 6 décembre 1890, de la fabrique F. Bayer, revendique un isomère préparé avec l'acide naphtalinetrisulfureux du brevet 38281, nitré, réduit et chauffé en vase ouvert avec la soude aqueuse à 180-190°, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans l'eau avec fluorescence rouge-bleuâtre, puis précipitant par l'acide chlorhydrique en quantité théorique.

Brevet français 210950, du 22 janvier 1891, de la MANUFACTURE LYONNAISE DE

MATIÈRES COLORANTES. — Procédé pour la fabrication d'amidonaphthol et de nouveaux acides amidonaphtholsulfureux.

Les acides naphthénédiaminedisulfureux dérivés par sulfoconjugaison des naphtènediamines 1-5 et 1-8 sont chauffés avec 10 parties d'eau acidulée d'acide sulfurique, et se transforment en acides amidonaphtholdisulfureux, qui sont peu solubles.

ACIDES NITROSONAPHTOLSULFUREUX

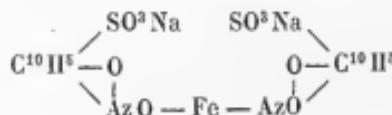
Meldola a décrit (*Chem. News*, xlii, 475; *Berichte*, xii, 1994; xiv, 532), un acide nitroso- β -naphtholsulfureux obtenu en traitant un sel de l'acide de Schaeffer par un nitrite et un acide; l'acide nitrosé peu soluble se précipite.

L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en un acide amidonaphtholsulfureux cristallisé en aiguilles incolores très solubles.

Son sel de chaux traité par la résorcine en solution acétique et chauffé avec un peu d'acide sulfurique donne un bleu foncé qui par la dilution passe au rouge; la diphenylamine engendre également une couleur bleue qui persiste par la dilution, mais devient rouge par les alcalis; la benzyl- α -naphthylamine développe aussi un beau rouge. Parmi ses sels, on connaît celui de baryte $C^{10}H^5AzSO^5Ba$, 2aq. obtenu par double décomposition, cristallisé et perdant son eau à 240-250°; le sel acide $(C^{10}H^5AzSO^5)^2Ba$, aq. qui se produit en faisant agir sur le sel neutre un acide faible, forme de longues aiguilles dorées.

Le sel de magnésie $C^{10}H^5AzSO^5Mg$, 3 aq, cristallise en aiguilles orange foncé peu solubles. Le sel de zinc cristallise en écailles oranges avec 3 molécules d'eau, peu solubles. Le sel de plomb forme des aiguilles jaune ocre, insolubles dans l'eau bouillante.

On trouve dans le commerce sous le nom de vert de naphtol- β , le sel ferreux d'un acide nitrosonaphtholsulfureux



qui se prépare d'après les brevets allemands 28065, dn 19 janvier 1884 et 28901, du 16 mars 1884, et anglais 2299, de 1884, à la fabrique de couleurs d'aniline Gans et Cie, à Francfort-sur-le-Mein. — Procédé pour la fabrication de couleurs vertes, brunes et jaunes par l'action des métaux sur les acides nitrosonaphtholsulfureux.

Par l'action de certains métaux ou de leurs sels sur certains acides nitrosonaphtholsulfureux se forment des combinaisons métalliques, dans lesquelles le métal ne se laisse pas reconnaître d'après les méthodes habituelles.

Les acides nitrosonaphtholsulfureux ou leurs sels se forment à froid par l'action de quantités moléculaires de nitrite et d'acide chlorhydrique sur les acides naphtholsulfureux ou leurs sels, divisés ou dissous dans l'eau. On peut employer les composés nitrosés séparés, ou directement dans le liquide au sein duquel ils se sont formés.

Le vert de naphtol se forme spécialement avec l'acide de Schaeffer, mais en place de celui-ci l'on peut employer tous les autres acides naphtolsulfureux, sauf l'acide monosulfureux de Bayer et le disulfureux G. La couleur verte qui dérive de l'acide α -naphtolmonosulfureux (par l'acide α -naphthylaminesulfureux peu soluble) se distingue par une solubilité plus faible et par une grande tendance à cristalliser, sa nuance est plus jaunâtre.

En place de perchlorure de fer on peut aussi prendre d'autres sels ferriques; dans l'action du fer métallique ou des sels ferreux sur les dérivés nitrosés des acides naphtolsulfureux se forment des couleurs vertes, dont la nuance, suivant la quantité de fer ou de sel de fer employé, varie du vert à l'olive foncé. Les couleurs ainsi formées sont des mélanges du vert de naphtol proprement dit avec des composés brun-noir foncé.

Le vert de naphtol peut aussi être séparé par le sel : pour le préparer, on peut également traiter l'acide naphtolsulfureux par le sel de fer d'abord, puis par l'acide nitreux.

Si l'on remplace le perchlorure de fer par une quantité équivalente de sel de cobalt, on a un brun; par un sel de nickel, un jaune.

Revendications. — 1^e Procédé pour la préparation de couleurs vertes, brunes ou jaunes, par l'action du fer, des sels de fer, de cobalt, de nickel, sur les acides nitrosonaphtolsulfureux;

2^e Procédé pour la préparation de couleurs vertes, brunes ou jaunes, par l'action de l'acide azoteux sur les acides naphtolsulfureux traités par le fer ou les sels de fer, de cobalt ou de nickel.

Brevet 28901. — Perfectionnements dans le procédé de préparation et d'emploi des couleurs qui se forment par l'action des métaux sur les acides nitrosonaphtolsulfureux.

Revendications. — 1^e Procédé pour obtenir des nuances vertes, brunes et jaunes sur laine, soie et autres corps, par teinture avec les acides nitrosonaphtolsulfureux en bain acide avec addition de sels de fer, de cobalt, ou de nickel;

2^e Teinture de la laine, de la soie et autres corps, avec les couleurs décrites dans le brevet principal, avec addition de sels métalliques aux bains de teinture acidulés.

Le produit commercial, vendu par la maison Cassella sous le nom de *vert de naphtol B*, est le nitrosonaphtolsulfite de fer dérivé de l'acide de Schaeffer; d'après le brevet principal, on le prépare ainsi : 27^{kg} de nitroso- β -naphtolsulfite de soude de Schaeffer sont dissous dans 100 litres d'eau, et après refroidissement additionnés de 20 litres de solution renfermant 5^{kg} de perchlorure de fer. La solution se fonce et devient brun-noir. On précipite l'excès de fer par un alcali, on filtre et on évapore à sec.

C'est une poudre verte foncé, qui se dissout dans l'eau en vert jaunâtre; cette solution n'est pas modifiée par l'acide chlorhydrique et devient vert plus bleuâtre par la soude. Le produit sec chauffé sur la lame de platine laisse un résidu de sulfure de fer. L'acide sulfurique concentré le dissout en brun jaune; par dilution

avec l'eau, cette solution donne alors avec les ferro et ferricyanures les réactions des sels de fer.

Un acide nitroso α -naphtoldisulfureux a été indiqué par Ch. Seltzer, de Bâle, dans un brevet 20716, du 30 janvier 1886, ayant pour revendication : le procédé de préparation d'un acide nitroso- α -naphto Idisulfureux par le traitement de l'acide α -naptolsulfureux obtenu d'après le brevet 10785, par l'acide nitreux ou ses sels.

Pour le préparer, on dissout vers 50° 1 p. d' α -naphtol bien pulvérisé dans 2 p. d'un mélange formé de 3 p. d'acide à 45 p. 100 d'anhydride pour 2 p. d'acide à 66°, après refroidissement on ajoute 3 fois son poids d'acide à 45 p. 100 d'anhydride; enfin on verse le tout dans le triple d'eau et on ajoute une proportion de nitrite équivalente molécule à molécule au naphtol; on sature ensuite par la chaux, on filtre et on évapore à sec.

L'acide libre est très soluble dans l'eau et l'alcool : sa solution n'est pas modifiée par le perchlorure de fer dilué. Bouilli avec l'acide nitrique, il se transforme en un acide dinitronaphtolsulfureux.

Les sels de baryte et de plomb forment des cristaux oranges.

Les sels de cet acide teignent en jaune vif la soie et la laine en bain acide.

ACIDES THIONAPHTOLSULFUREUX

Nous ne possédons sur eux que les brevets suivants :

Brevet allemand 50077, du 5 février 1889, à la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS POUR LA FABRICATION DE L'ANILINE. — Procédé de préparation d'acide thionaphtolsulfureux.

En traitant sous pression les sels de l'acide β -naptolsulfureux de Schaeffer par une solution aqueuse de sulfure alcalin, on obtient un acide thionaphtolsulfureux A ; en chauffant la solution alcaline du même acide avec du soufre, on obtient un autre acide thionaphtolsulfureux B.

Acide A. — On fait bouillir jusqu'à dissolution, 9% de soufre, 7% de soude caustique et 40% d'eau ; on introduit la solution dans un autoclave avec 36% de sel de soude acide de l'acide de Schaeffer et on chauffe 12 heures à 200°. Le produit est dissous dans 500 litres d'eau chaude, acidulé, filtré pour séparer le soufre, enfin précipité par du sel marin. Le sel de soude A est très soluble dans l'eau et précipité par le sel en flocons jaunes ; il est très soluble dans l'alcool chaud et s'en sépare par refroidissement en masse amorphe rouge-feu ; l'acide nitreux n'agit pas sur lui ; il fournit avec les dérivés diazoïques des couleurs plus bleues ou plus brunes que l'acide de Schaeffer.

Acide B. — 5%, 500 de sel acide de soude de l'acide de Schaeffer, sont chauffés à l'ébullition avec 15 litres d'eau et 4%, 800 de soude caustique à 40° B. ; on incorpore peu à peu 3%, 400 de soufre finement pulvérisé ; après quelque temps on ajoute de l'eau, on laisse refroidir et on filtre ; on acidule par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir, on filtre et on précipite par le sel ; par le refroidissement on obtient une masse jaune pâle de sel B, très soluble dans l'eau, et qui fournit avec les dérivés diazoïques des couleurs plus jaunes que celles de l'acide de Schaeffer.

Le tableau suivant résume leurs caractères distinctifs :

	ACIDE DE SCHAEFFER	ACIDE A	ACIDE B
Solution du sel de soude dans l'eau	solution limpide et incolore.	solution brun jaune trouble.	solution jaune pâle presque limpide.
Solution au 1/40° du sel de soude + HCl concentré . . .	pas de précipité.	précipité brun floconneux.	pas de précipité.
Solution du sel de soude avec acétate de soude, puis acétate de plomb	précipité se déposant lentement, devenant dense par ébullition.	rien, faible trouble par la chaleur.	pas de précipité, à chaud précipité jaune floconneux.
Sel de soude et bichlorure de mercure	pas de précipité à froid ou à chaud.	pas de précipité à froid ou à chaud.	pas de précipité à froid, à chaud précipité amorphe jaunâtre.
Sel de baryte dilué avec alcool faible	pas de précipité.	précipité jaune.	pas de précipité.
Action du nitrate de cuivre	lamelles argentées peu solubles.	pas de précipité.	pas de précipité.
Acide nitrique	coloration rouge intense, par une concentration suffisante cristaux à reflets bronzés.	coloration brune jaune sans précipité.	coloration brune jaune sans précipité.
Acide nitreux	coloration brune intense avec formation d'une pellicule bronzée.	coloration jaune.	solution jaune orange.

Brevet allemand 50613, du 13 février 1889, addition au brevet 50077. — Procédé de préparation des sels d'un nouvel acide thionaphtolsulfureux.

En opérant suivant le deuxième procédé avec l'acide α -naphtol- α -sulfureux, dérivé de l'acide naphthique, on obtient un acide thionaphtolsulfureux C, inconnu à l'état libre ; son sel de soude est très soluble dans l'eau et se précipite en flocons gélataineux par le sel ; l'alcool le dissout bien. Le sel acide de baryte est insoluble, mais se dissout dans les alcalis étendus et surtout l'ammoniaque.

En chauffant ces sels avec un excès d'alcali, on enlève le groupe sulfureux et on a le même thionaphtol qui se forme par l' α -naphtol et le soufre.

DIOXYNAPHTALINES

Le tableau suivant donne la constitution des dioxynaphtalines connues :

Tableau des dioxynaphthalines.

		POINT DE FUSION	POINT DE FUSION dérivés acétylés
1-2	β -hydronaphtoquinone	60	105
1-3	Inconnue.		
1-4	α -hydronaphtoquinone	176	129
1-5	—	238	159
1-6	—	135,5	73
1-7	.	178	108
1-8	—	137-140°	147
2-3	—	160-161°	
2-6	6	213	175
2-7	x	486	129

L' α -hydronaphtoquinone ou 1-4 se forme par la réduction de la naphtoquinone, qu'elle régénère facilement sous l'influence des oxydants; elle cristallise en grandes aiguilles fondant à 176°. Elle est peu soluble dans l'eau froide et la benzine chaude, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et l'acide acétique glacial. Le dérivé diacétylé fond à 129°.

La β -hydronaphtoquinone ou 1-2 dérive également de la β -naphtoquinone par réduction; celle-ci se dissout dans une solution aqueuse, concentrée et froide, d'acide sulfurux, et après quelque temps l'hydroquinone se sépare en lamelles argentées; par évaporation de l'eau mère on en obtient encore une certaine quantité cristallisée en aiguilles. Elle fond vers 60°, mais elle est souvent mélangée d'une proportion plus ou moins faible de dinaphthylhydroquinone qui fond beaucoup plus haut. Elle se dissout dans les alcalis en jaune passant au vert intense à l'air. Sa solution aqueuse irrite vivement la peau. Son dérivé diacétylé fond vers 105°. Elle offre certaines analogies de réactions avec le pyrocatechine, mais pas au point de ne pas s'unir aux dérivés diazoïques; elle se combine par exemple au tétrazodiphényle.

α -dioxynaphthaline 2-7. — On l'obtient en mélangeant l' α -naphthalenedisulfite de potasse correspondant avec 2 à 2 1/2 fois son poids de potasse caustique et de l'eau pour en faire une bouillie qu'on chauffe au bain d'huile à 250° jusqu'à ce que la masse soit solide et sèche (en petit on peut opérer dans des ballons); on dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, on filtre pour séparer la silice, et par le refroidissement se dépose l' α -dioxynaphthaline en aiguilles ou lamelles à éclat argenté et sentant légèrement le phénol; par cristallisation dans la benzine, on l'obtient en longues aiguilles.

On peut aussi opérer en grand avec les scls de soude et la soude caustique, mais il faut chauffer en autoclave muni d'un agitateur, vers 290-300°.

L' α -dioxynaphthaline fond à 190° d'après Clausius (d'après Ebert et Merz, à 186°), mais se sublime déjà vers 160-170°; elle se volatilise à peine avec la vapeur d'eau, même surchauffée à 150 ou 160°. Elle se dissout assez bien dans l'eau

bouillante, l'alcool et l'éther, peu dans la benzine, le toluène, le chloroforme, presque pas dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole. Elle se conserve assez bien au contact de l'air quand elle est tout à fait pure. Sa solution aqueuse se colore en rouge foncé passager par le chlorure de chaux, en rouge assez persistant par l'acide nitrique; le perchlorure de fer n'a pas d'effet. La solution alcaline se colore rapidement en noir à l'air.

L'éther diméthylique, préparé en faisant réagir l'iode de méthyle et la potasse caustique sur une solution méthylique de dioxynaphthaline sous pression au-dessus de 100°, cristallise en lamelles blanches fondant à 134°, facilement sublimables, très solubles dans l'alcool et l'acide acétique cristallisables. L'éther diéthylique fond à 104°.

Le dérivé diacétylé, obtenu par le chlorure d'acétyle, cristallise de l'alcool en lamelles blanches fusibles à 129°, 136° d'après Clausius; le dérivé dibenzoylé fond à 139°.

L'acide nitreux la transforme en nitrosodioxynaphthaline ou plus exactement oxynaphtoquinonoxime 1-2-7, cristallisant de l'alcool en aiguilles fusibles à 235°, et se transformant par réduction à l'acide chlorhydrique et à l'étain au chlorhydrate d'amidodioxynaphthaline 1-2-7, dont la base s'oxyde rapidement à l'air.

L'acide sulfurique vers 160-180°, l'acide chlorhydrique ou le chlorure de zinc à haute température, donnent une couleur rouge.

Si l'on fait réagir au bain-marie 1 p. de dioxynaphthaline et 2 p. d'acide sulfurique, qu'on transforme en sel de baryte et qu'on concentre, à cristallisation, au bout de 12 heures il se sépare des cristaux d'un sel de baryte $C^{10}H^4(OH)^2(SO_4)^2Ba$. 2 aq. en lamelles microscopiques peu solubles dans l'eau même bouillante; l'acide libre cristallise de l'eau bouillante par le refroidissement en aiguilles ou lamelles blanches très solubles dans l'eau et l'alcool.

L'- α -dioxynaphthaline se combine sur dérivés diazoïques en donnant des couleurs généralement moins belles que celles dérivées du naphtoldisulfite. Signalons entre autres un rouge obtenu avec les orthodiazophénolsulfites, et avec le tétrazodiphényle une couleur insoluble dans les alcalis froids et teignant en violet bleu.

β -dioxynaphthaline ou 2-6. — En fondant l'acide β -naphthalenedisulfureux avec la soude comme on fait avec l'acide- α , on n'obtient qu'une demi-substitution, il se forme l'acide β -naphtolsulfureux de Schaeffer; mais si l'on élève la température, en la soutenant assez longtemps, qu'on sursature par l'acide chlorhydrique et qu'on agite avec l'éther, celui-ci abandonne après évaporation une masse brune qu'on fait recristalliser dans l'eau avec un peu de noir animal; on filtre bouillant et on obtient par refroidissement des lamelles colorées en rose, fondant à 215-216°, et qui se subliment facilement en lamelles incolores, se gardant telles dans l'obscurité. Leur solution, surtout alcaline, se colore en brun à l'air. Elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau froide.

L'acide sulfurique à 400° la transforme en acide disulfureux dont le sel de baryte $C^{10}H^6S^2O^8Ba + 2$ aq. est très peu soluble, et qui donne des couleurs avec les dérivés diazoïques.

L'éther diéthylique fond à 162°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Le dérivé diacétylé fond à 175° et cristallise en lamelles brillantes.

Cette dioxynaphtaline donne avec le perchlorure de fer un précipité blanc jaunâtre; elle se combine aux dérivés diazoïques, et notamment avec le tétrazodiphényle donne une matière colorante insoluble dans les alcalis et teignant faiblement bleuâtre.

Dioxynaphtaline 1-7. — Le sel disodique de l'acide naphtolsulfureux de Bayer fondu avec les alcalis à une température assez haute, se transforme assez vite; on extrait la dioxynaphtaline formée en dissolvant la masse fondue dans le minimum d'eau nécessaire, et ajoutant de l'acide chlorhydrique aussi concentré et fumant que possible de manière à obtenir une bouillie épaisse formée de chlorure de potassium et de composé organique; cette bouillie est fortement et rapidement pressée, et épuisée par la benzine bouillante; après distillation de celle-ci, il reste un produit cristallisé jaunâtre, qu'on fait enfin cristalliser dans la benzine, en petites aiguilles fusibles à 178°; elle est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et surtout la benzine; ces solutions se colorent rapidement à l'air en brun et donnent avec le perchlorure de fer un précipité bleu foncé. Les solutions alcalines noircissent à l'air tellement vite qu'au bout de peu de temps on ne peut plus en retirer la dioxynaphtaline.

C'est la seule des dioxynaphtalines qui, chauffée avec l'anhydride phthalique, donne un composé analogue à la fluorescéine.

Le dérivé diéthylé obtenu par l'iode d'éthyle et la potasse sur une solution alcoolique chauffée au réfrigérant ascendant, cristallise en prismes ou aiguilles fusibles à 67°, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le sulfure de carbone, presque insolubles dans l'eau et l'acide acétique.

Cette dioxynaphtaline, chauffée 4 ou 5 heures avec quatre fois son poids d'anhydride acétique bouillant, donne un dérivé diacétylé en tables rhombiques fondant à 108°.

Dioxynaphtaline 1-3. — On a décrit comme telle une matière obtenue en fondant avec la potasse les sels de l'acide γ d'Armstrong; elle cristallise dans l'eau en longues et fines aiguilles fondant à 158°, moins solubles que l' α -dioxynaphtaline; elle ne donne pas de combinaison avec l'acide orthodiazophénolsulfureux; enfin avec le tétrazodiphényle elle fournit un dérivé azoïque soluble dans les alcalis et teignant en rouge. Comme le produit γ d'Armstrong était impur, il y a lieu de la mentionner seulement pour mémoire.

Nous ne connaissons de la véritable dioxynaphtaline 1-3 que son dérivé nitrosé décrit par von Kostanecki, a peu près insoluble dans l'eau froide, et qui se combine aux métaux comme la nitrosorésorcine.

Dioxynaphtaline 1-5. — En diazotant l'acide α -naphtylaminesulfureux de Clève, puis traitant par l'eau bouillante, on obtient une solution rouge pourpre renfermant l'acide α -naphtolsulfureux correspondant; on évapore et on fond avec la potasse; on extrait la dioxynaphtaline par l'éther et on la purifie par sublimation. Elle cristallise en aiguilles fondant à 258°; elle est peu soluble dans l'eau froide et le toluène, très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré bouillant. Sa solution éthérée est incolore.

avec faible fluorescence bleuâtre; elle devient rougeâtre à l'air; la solution aqueuse réduit à chaud les solutions alcalines de cuivre et d'argent; elle colore à la lumière, en verdâtre, le bois de sapin préalablement humecté d'acide chlorhydrique. Les solutions alcooliques se colorent rapidement en noir à l'air. Elle paraît identique à la dioxynaphthaline- α - α d'Ewer et Pick, du brevet 41934, qui donne avec le tétrazodiphényle un bleu soluble dans les alcalis.

On l'obtient aussi en fondant à la potasse l'acide γ -naphthalinedisulfureux d'Armstrong (3 de Schulze). Son dérivé diacétyle fond à 159-160°. Par l'acide chromique elle donne la juglone. L'acide sulfurique la transforme en acides disulfureux et monosulfureux décrits dans le brevet 41934.

Dioxynaphthaline 1-4. — En traitant l'acide naphtionique comme dans le cas précédent il se forme, en proportion tout à fait minime, une dioxynaphthaline (γ de Clèves), qui fond au-dessous de 100° et ne paraît pas connue davantage; d'après son mode de préparation, elle devrait être identique à l' α -hydrornaphthoquinone fusible à 176°. Erdmann la considère comme douteuse (*Ann. chim.*, CCXLVII, 308), et nous ne la mentionnons que pour mémoire.

Dioxynaphthaline 1-8. — On fait fondre avec la potasse l'anhydride de l'acide naphtholsulfureux correspondant, ou le sel de potasse de cet acide, vers 220-230°; la masse devient noire; on la redissout dans l'acide chlorhydrique, on dilue de 3 volumes d'eau chaude environ, on filtre pour séparer les résines et on laisse refroidir. La dioxynaphthaline cristallise lentement en longues aiguilles qui renferment de l'acide sulfureux et qui se colorent en gris à l'air; elle fond alors à 140°; ces aiguilles sont en général mélangées de lamelles (surtout si le refroidissement de la solution a été rapide); qui paraissent être un hydrate à 1 aq. Ce qui reste de produit dans l'eau mère est extrait par l'éther. Elle est peu soluble dans l'eau, même chaude, et dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'éther, la benzine et le toluène; cristallisée dans le mélange de toluène et d'éther de pétrole, elle fond à 137-138°. La solution aqueuse présente les réactions suivantes :

Acide diazonaphtionique. — En présence d'alcalis, coloration violette intense qui, par les acides, passe à un beau rouge cerise.

Perchlorure de fer. — Précipité blanc floconneux dans un liquide verdâtre; le précipité se colore de plus en plus en vert pendant que le liquide se décolore. L'addition d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique ne fait que ralentir la réaction.

Chlorure d'or. — Trouble, violet sale.

Nitrite de soude. — Avec acide chlorhydrique, précipité jaune floconneux, soluble en orange intense dans la soude ou l'ammoniaque.

Bichromate de potasse. — En présence d'acide sulfurique, coloration brune et à chaud odeur de quinone; en agitant avec l'éther et reprenant cet éther par l'ammoniaque ou la soude très diluée, l'alcali devient pourpre en s'emparant de la juglone. (Oxynaphthoquinone.)

Le composé diacétyle fond à 147-148°, est insoluble dans l'eau et la soude faible et ne donne pas de réaction avec le perchlorure de fer.

Dioxynaphthaline de Grimaux. — En faisant bouillir avec l'eau le tétrachlorure de naphtaline, il se forme le glycol dichloronaphthylhydrénique, $C^{10}H^8(OH)^2Cl^2$, cristallisant dans l'éther en prismes fusibles à 155°. L'action de l'eau à 150° le

transforme en une résine noire fusible à 180°, et en fines aiguilles blanches qui paraissent être la dioxynaphtaline cherchée; on croit qu'elle renferme un des hydroxyles en 1; elle réduit les sels d'argent à froid, les solutions cuivreuses à chaud, et par le perchlorure de fer elle donne un précipité brun soluble en rouge dans les alcalis.

On était disposé à lui attribuer la formule 2-3 qui nous paraît plutôt devoir être attribuée à celle du brevet B. 40958.

Dioxynaphtaline α-β-d'Ewer et Pick, 1-6. — Elle est décrite dans le brevet 45229 (page 554); elle cristallise en lamelles fondant à 135°, 5; avec le tétrazodiphényle elle fournit un violet bleu soluble dans les alcalis. On l'obtient également avec l'acide III de Dahl et les alcalis. Elle est assez soluble dans la benzine, l'éther, l'alcool chaud. Le perchlorure de fer la colore en bleu foncé. Le dérivé diacétyle fond à 73°.

Brevet allemand B 10958, du 3 août 1890, et français 208766, du 10 octobre 1890, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation de la dioxynaphtaline 2-3.

On transforme d'abord le naphtoldisulfite R en dioxynaphtalinesulfite en le faisant fondre avec deux parties de soude caustique et 1/4 de partie d'eau à 240-280° pendant trois heures; vers la fin de l'opération, on prend toutes les dix minutes des tâches qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique à 50 p. 100; on filtre après ébullition et on ajoute du sel; quand le précipité de sel monosodique de l'acide dioxynaphtalinesulfureux n'augmente plus, on laisse refroidir, on reprend par l'eau à 10 p. 100 d'acide chlorhydrique, on filtre, et on précipite par le sel; on obtient des lames brillantes de dioxynaphtalinemonosulfite de soude.

Ce sel, avec deux fois son poids de soude caustique et 1/4 de son poids d'eau, à 300-320° pendant une heure, donne la dioxynaphtaline 2-3 qu'on extrait en reprenant par l'eau, acidulant, épaisant par l'éther ou l'alcool amylique qu'on distille, et faisant cristalliser le résidu dans l'eau.

On peut réunir les deux opérations en fondant le naphtoldisulfite R de soude à 280° puis montant à 320°.

Enfin le dioxynaphtalinesulfite de soude peut aussi être transformé en dioxynaphtaline par l'eau surchauffée sous pression, ou plus simplement en le chauffant douze heures à 200° avec 2 p. d'eau et 1/2 p. d'acide sulfurique à 66° B.; on extrait la dioxynaphtaline par l'éther ou l'alcool amylique.

La dioxynaphtaline ainsi obtenue, 2-3, fond à 160-161° et cristallise en feuillets incolores peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et surtout l'alcool amylique.

Revendications. — 1^e Procédé de préparation de la dioxynaphtaline 2-3, consistant soit à fondre avec des alcalis, à 280° et 320°, le dioxynaphtalinemonosulfite R, que l'on obtient en traitant l'acide β-naphtol-α-disulfureux R par les alcalis fondus à 240-280°, soit à fondre directement l'acide β-naphtol-α-disulfureux avec des alcalis à 280-320°.

2^e Procédé de préparation de la dioxynaphtaline 2-3, consistant à chauffer avec ou sans acides minéraux le dioxydnaphtalinemonosulfite R de soude, obtenu comme ci-dessus en fondant avec les alcalis à 240-280° l'acide β-naphtol-α-disulfureux R.

ACIDES DIOXYNAPHTALINESULFUREUX

Acide 2-3-6. — On l'obtient en fondant à la potasse l'acide β-naphtoldisulfureux-R (brevet F 4153 allemand, du 9 mai 1889, et anglais 9642, de 1889 à la fabrique

de Höchst). Le sel de soude cristallise en lamelles brillantes très peu solubles dans l'eau salée; sa solution donne, avec le chlorure de chaux, une coloration jaune ambrée qui disparaît avec un excès de réactif; le perchlorure de fer développe une couleur violette intense qui passe au brun par le carbonate de soude et disparaît par l'acide sulfurique.

Acide 2-3-8. — C'est le dérivé dans les mêmes conditions de l'acide G. Le sel de soude cristallise en longues aiguilles épaisses, solubles dans l'eau salée chaude; le perchlorure de fer donne une coloration jaune verdâtre fugitive; avec le chlorure de chaux, même en excès, on a une solution rouge. C'est l'acide du brevet 49857 de Witt (p. 621).

Acide 1-8-4. — On l'obtient en fondant avec les alcalis l'acide α -naphtol-disulfureux S, jusqu'à ce qu'une tâte dissoute ne donne plus de fluorescence; la solution peut être employée telle quelle pour préparer des dérivés azoïques, après expulsion de l'acide sulfurique, ou bien le sel de soude neutre est précipité par le sel et purifié par traitement à l'alcool (Bayer et C°, brevet allemand F 5059 et anglais 13665, de 1889).

Acide 1-4-7 (?). — Dahl et C° l'obtiennent en fondant avec la soude aqueuse à 200-220° l'acide naphtylamine disulfureux 1-4-7; l'acide libre cristallise en petites lames peu solubles; le sel de soude est peu soluble dans l'eau salée (brevet anglais 735, de 1890).

Acides de constitution inconnue. — L'acide du brevet 41934, page 600, dérive de la dioxynaphtaline 1-3; la place du groupe SO_3^{H} n'est pas connue.

En fondant à la potasse l'acide naphtoldisulfureux d'Andresen, on obtient un acide 1-8-3 (?), dont le sel de soude cristallise en petits grains; dans les mêmes conditions, l'acide de Cassella 2-6-3 fournit un sel de soude également cristallisé en petits grains.

Brevet D 4121, du 28 décembre 1889, à DAHL ET C°. — Procédé pour préparer un acide dioxynaphtalinesulfureux par l'acide α -naphtylaminedisulfureux.

On fait fondre 6 à 10 heures à 200-220°, 100^{kg} de β -naphtylaminedisulfite de soude, II du brevet 41987, avec 600^{kg} de soude caustique sèche et 100^{litres} d'eau.

L'acide libre cristallise en lamelles minces peu solubles dans l'eau froide, le sel de soude est très soluble dans l'eau et l'alcool à 98 p. 100. Le perchlorure de fer colore ces solutions en vert bleuâtre faible passant rapidement au brun.

L'acide azoteux donne un nitrosodérivé peu soluble.

Brevet allemand 42261, du 30 juin 1886, à la SOCIÉTÉ PAR ACTIONS DE BERLIN. — Procédé de préparation d'un acide dioxynaphtalinemonosulfureux.

On part de l'acide naphtalinetrisulfureux du brevet 38281; 4 p. de son sel de soude sont fondues vers 250° avec 10 p. de soude et 1 p. d'eau, jusqu'à ce que l'écume soit tombée et qu'une tâte dissoute dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis saturée d'ammoniaque, offre une coloration brune avec fluorescence bleue; on dissout dans l'eau, on acidule, on fait bouillir pour chasser l'acide sulfurique, et après saturation par un alcali on obtient un sel de soude très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'on peut extraire par l'alcool à 80 p. 100 du mélange salin évaporé.

On s'en sert pour préparer des dérivés azoïques d'après le brevet 42270.

Brevet allemand 50506, du 5 avril 1889, au Dr O.-N. WITT. — Procédé de préparation d'un acide α - β -dioxynaphtaline- β -sulfureux.

Ce procédé consiste à oxyder l'acide amido- β -naphtol- β -sulfureux et à réduire l'acide β -naphtoquinone- β -sulfureux produit.

L'acide amido- β -naphtol- β -sulfureux purifié par dissolution dans le sulfite ou bisulfite de soude et précipitation par un acide, est mélangé peu à peu à son poids d'acide nitrique de densité 1,2 bien refroidi ; il se dissout avec coloration jaune et après quelque temps la solution se prend en une masse cristalline du sel ammoniacal de l'acide β -naphtoquinone- β -sulfureux, les cristaux sont pressés, repris par l'eau froide et réduits par l'acide sulfureux ; en évaporant on obtient des lamelles nacrées de l' α - β -dioxynaphthaline- β -sulfite d'ammoniaque.

On peut aussi faire une bouillie de 11 p. d'acide amidonaphtolsulfureux, refroidie par de la glace, et en remuant ajouter 9 p. de brome ; on décolore par l'acide sulfureux et on évapore pour avoir le sel ammoniacal ; on peut aussi remplacer le brome par 6 p. d'acide sulfurique et 12 p. de oxyde de plomb.

Ce sel ammoniacal est très soluble dans l'eau.

Brevet allemand F 5059 du 2 novembre 1890, à la FABRIQUE F. BAYER d'Elberfeld. — Procédé de préparation de l'acide 1-8 dioxynaphthalinesulfureux.

On chauffe sous pression, avec de la lessive de soude à 30 p. 100 et vers 200-280°, l'acide α -naptoldisulfureux S, sa sulfone ou ses sels, jusqu'à ce qu'une tâte dissoute dans l'eau n'offre plus la fluorescence de l'acide S et ne donne plus de couleur par les dérivés diazoïques en solution acétique ; on sature par la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour avoir une solution saturée de sel marin : le dioxynaphthalinesulfite acide de soude, peu soluble, se sépare.

La fabrique F. Bayer a breveté sous le n° F 4798 du 4 décembre 1890, un acide obtenu en sulfoconjuguant l'acide dioxy-naphthalinesulfureux 1-8-4.

ACIDES DIOXYNAPHTALINEDISULFUREUX

Nous désignerons par les deux premiers chiffres les positions des groupes OH, par les deux derniers, ceux du groupe SO₃H.

Acide 1-2-3-6. — Voyez le brevet de Witt, n° 49857, page 512. C'est le dérivé du sel G.

Acide 1-2-3-7. — Même brevet, dérivé du sel R.

Acide de constitution inconnue. — Un acide dans lequel les oxyhydryles occupent les places 1-5 est mentionné dans le brevet 41934 d'Ewer et Pick, page 600.

En fondant à la soude l'acide β -naphtoltrisulfureux 2-3-6-8, du brevet 22038, vers 220-230°, sous pression, jusqu'à ce qu'une tâte ne montre plus de fluorescence verte en se dissolvant dans l'eau, et acidulant fortement le liquide, le sel acide de soude se sépare ; le sel neutre donne avec le perchlorure de fer une coloration bleu pur passant au bleu gris, et se combine aux dérivés azoïques (brevet allemand, F 4153, et anglais 9642 de 1889, de l'usine de Höchst).

Le naphtalinetétrrasulfite de soude, fondu avec la soude, fournit un isomère dont le sel de soude est très soluble dans l'eau et l'alcool et se combine au tétrazodiphényle (brevet allemand 40893, de Bayer et C°).

L'acide naphtoltrisulfureux du brevet 40785, fondu avec les alcalis, donne également un dioxynaphthalinedisulfite de soude en fines aiguilles.

Brevet allemand 40893, du 7 décembre 1886, à la FABRIQUE DE COULEURS F. BAYER ET C°. — Procédé de préparation des acides naphtoltrisulfureux et dioxynaphthalinedisulfureux.

Senhofer, en chauffant la naphtaline avec l'acide sulfurique et l'anhydrique phos-

phorique, a obtenu une petite quantité d'acide naphtalinetétrasulfureux. Pour l'obtenir plus facilement, on chauffe à 160°, au bain d'huile, un mélange de 100^{kg} de naphtaline et 500^{kg} d'acide sulfurique fumant à 40 p. 100 d'anhydride; au bout de 9 heures, la réaction est en général complète et la masse est traversée de cristaux d'acide tétrasulfureux. On verse dans l'eau, on neutralise par la chaux et on transforme en sel de soude qu'on évapore à sec. Ce sel, comme tous ceux de cet acide, est extrêmement soluble.

On peut remplacer l'acide fumant par la chlorhydrine sulfurique.

Les naphtalinetétrasulfites, fondus avec un alcali, par exemple 60^{kg} de soude pour 100^{kg} de sel de soude, à 180° pendant 6 heures, se transforment en naphtoltrisulfites qu'on emploie directement pour la préparation des dérivés azoïques, après avoir fait bouillir la masse reprise par l'eau et acidulée pour chasser l'acide sulfurique, puis saturé l'excès d'acide; les dérivés diazoïques ou tétrazoïques donnent des couleurs orangé à violet, très solubles et tirant lentement sur laine, donnant par suite des tons unis.

En fondant le mélange au-dessus de 200°, on obtient un acide dioxynaphtaline-disulfureux, dont les sels sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool, qui se distingue de celui de Griess en ce qu'il donne des couleurs brunes avec les dérivés diazoïques.

NITROSODIOXYNAPHTALINES

En faisant agir l'hydroxylamine sur une solution alcaline d'hydroxy- α -naphtoquinone, on obtient une nitroso-1-3-dioxynaphtaline insoluble dans l'eau froide, cristallisant dans l'acide acétique en aiguilles jaunes et qui, par l'acide nitreux, donne une dinitrosodioxynaphtaline qui, par ses propriétés tinctoriales, rappelle le vert solide de nitrosorcsicine.

Nous citerons, en outre, les dérivés nitrosés des dioxynaphtalines 2-7, brevet allemand 55204 et anglais 47223 de 1889, à Léonhardt, de celle 2-6, brevet allemand 55126 du 23 avril 1890 et anglais 44230 de 1889, à Bayer et C^c, enfin de celle 2-8 du brevet 53915 suivant.

Brevet allemand 51478 du 1^{er} septembre 1889, à F. BAYER ET C^c. — Procédé d'impression et de teinture par la nitroso — ou dinitrosodioxynaphtaline 1-8.

La couleur employée est le dérivé de la dioxynaphtaline 1-8, par l'action du nitrite de soude et de l'acide chlorhydrique, obtenu par Erdmann sous la forme d'un précipité jaune; ce composé possède la propriété remarquable de teindre en brun foncé la laine mordancée aux sels métalliques, et, sur coton mordancé aux sels métalliques, de donner des laques noires intenses, résistantes à l'air, à la lumière et au savon.

Brevet allemand 53915, du 15 septembre 1889, addition au brevet 51478, à la FABRIQUE DE COULEURS F. BAYER ET C^c. — Procédé de préparation d'une nitrosodioxynaphtaline.

La β - α -dioxynaphtaline, obtenue en fondant avec les alcalis l'acide β -naphtol- α -monosulfureux du brevet 18027, fournit un dérivé nitrosé dont les laques sont solides. Pour le préparer, on dissout par exemple 2^{kg}, 500 de dioxynaphtaline dans la soude, à froid, on ajoute 1^{kg}, 200 de nitrite de soude, puis on ajoute un léger excès d'acide acétique. Au bout de peu de temps, il se dépose un précipité rouge de dérivé nitrosé, soluble dans les alcalis en rouge, dans l'acide sulfurique en violet rouge, dont l'eau le précipite; imprimé sur coton avec des sels de fer ou de chrome, il donne des laques noires intenses; sur laine mordancée avec les sels de ces métaux, on obtient par teinture des bruns foncés.

Brevet 55204, du 27 octobre 1889, à LEONHARDT ET C^e, à Mülheim. — Procédé de préparation d'une dioxynaphtaline.

La dioxynaphtaline 2-7, dissoute dans 200 p. d'eau acidulée, est traitée par le nitrite de soude jusqu'à ce qu'une tâte filtrée ne précipite plus par addition de nitrite; on filtre, on lave et on conserve en pâte.

Le précipité forme une poudre brun rouge, soluble dans les alcalis et leurs carbonates en rouge foncé, précipité par l'acide acétique; l'acide sulfurique le dissout en vert intense. Elle fournit sur laine mordancée au fer des verts clairs très purs.

NOTA. — Cette couleur est en vente sous le nom de dioxine.

Brevet allemand 55126, du 19 avril 1890, à la FABRIQUE F. BAYER ET C^e. 2^e addition au brevet 51478. — Procédé d'impression et de teinture avec la nitroso-2-6-dioxynaphtaline.

La nitroso-2-6-dioxynaphtaline, comme son isomère 1-8, est fixée sur laine, soie ou coton pour les mordants de chrome ou de fer, ce qui produit des bruns qui se distinguent de ceux du brevet principal en ce qu'ils sont complètement fixés aux alcalis et au savon.

En réduisant les nitrosodioxynaphtalines par l'hydrosulfite de soude, on obtient des couleurs de constitution encore inconnue, qui se préparent d'après les brevets suivants :

Brevet français 209634, du 19 novembre 1890, à la SOCIÉTÉ READ, HOLLIDAY AND SONS. — Perfectionnement dans la fabrication de matières colorantes et dans leur application à la teinture et à l'impression de la laine et autres fibres textiles.

La nitrosodioxynaphtaline $\alpha^1\alpha^3$ (1-5) est traitée par l'eau et l'hydrosulfite de soude jusqu'à ce que le bain soit orangé clair, on emploie la chaleur pour faciliter la réaction. On peut teindre dans ce bain les fibres qu'on oxyde ensuite par aérage ou autrement. On peut ainsi livrer la couleur en pâte ou solide.

Ce procédé s'applique aux nitrosodioxynaphtalines $\alpha^1\alpha^3$, $\alpha^1\alpha^3$, $\alpha^1\beta^3$, $\beta^1\beta^4$, $\alpha^1\beta^1$, $\beta^1\beta^3$, et à celle d'Erdmann.

Les nuances obtenues varient du gris au noir.

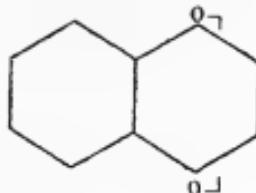
TRIOXYNAPHTALINE

On en connaît deux : l'une 1-2-4, obtenue en réduisant l'oxynaphtoquinone par l'acide chlorhydrique et la grenaille d'étain en présence d'une goutte de chlorure de platine; on décante, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, on déplace ensuite ce gaz par l'acide carbonique, on filtre à l'abri de l'air et on épouse par l'éther; en évaporant il reste la trioxynaphtaline en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther; ces solutions se colorent à l'air en brun; en présence des alcalis elles absorbent l'oxygène comme l'acide pyrogallique.

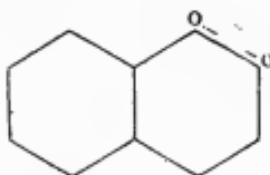
Un isomère, l'hydrojuglone, se trouve dans les coques de noix mal mûres et s'obtient par réduction de la juglone; elle a pour constitution 1-4-8 et fond à 168-170°; elle est accompagnée d'un produit probablement isomère fondant à 97°.

NAPHTOQUINONES

On en connaît deux : l' α -naphtoquinone ou 1-4



et la β -naphtoquinone ou 1-2.



L' α -naphtoquinone se forme dans l'oxydation de nombreux dérivés α -naphthiques, notamment de la diamidonaphtaline, de l'amidonaphtol; Monnet, Reverdin et Nöltting l'obtiennent facilement par le procédé suivant, analogue à celui qui sert à préparer la quinone : on dissout 1 p. d' α -naphtylamine dans 6 parties d'acide sulfurique et 25 p. d'eau, et on ajoute 2 1/2 p. de bichromate de potasse pulvérisé, en refroidissant. Le dépôt brun est filtré, séché sur l'acide sulfurique, et épuisé par l'éther ; l'eau mère est également épuisée par l'éther. On évapore ensuite celui-ci et on fait reeristalliser le résidu dans l'alcool : c'est de la naphtoquinone pure. En partant de l'amido- α -naphtol dérivé par réduction de l'orangé 2 on obtient également, par le même procédé, la naphtoquinone. Elle forme de grandes tables jaunes à odeur piquante, fusibles à 125°, sublimables au-dessous de 100° et volatiles avec la vapeur d'eau. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud et l'éther. L'acide nitrique l'oxyde en acide phthalique, les réducteurs la transforment en hydronaphtoquinone ; chauffée avec de l'acide iodhydrique faible et du phosphore rouge elle donne une naphtoquinhydrone, que l'on obtient aussi en laissant refroidir les solutions aqueuses bouillantes et mélangées d'une molécule de naphtoquinone et d'une molécule d'hydronaphtoquinone ; il se dépose des cristaux rouge pourpre que les oxydants transforment en naphtoquinone, les réducteurs en hydronaphtoquinone.

L'oxynaphtoquinone ou acide naphtalique 1-2-4, s'obtient en chauffant à 120°, l'oximidonaphtol ou le diimidonaphtol avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilué ; il fond à 179° et cristallise en aiguilles jaunes insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool et l'éther. C'est un acide assez énergique ; ses sels sont rouge sang et très solubles dans l'eau. L'hydrogène naissant la transforme en trioxynaphtaline.

La chloroxynaphtoquinone ou acide chloroxynaphtalique s'obtient en oxydant

les chlorures de naphtaline chlorés et traitant par la potasse alcoolique la bichloronaphtoquinone formée ; elle a beaucoup préoccupé, il y a une trentaine d'années, les chimistes qui lui attribuaient la composition d'une chloroalizarine. Sa fabrication a été brevetée par J. Casthelaz en 1865 (brevet 67392) ; on chlore la naphtaline par les chlorates alcalins et l'acide chlorhydrique à froid de manière à obtenir un mélange de tétrachlorures de naphtaline et de chloronaphthaline, qu'on attaque à chaud par l'acide nitrique, sans pousser trop son action qui ne donnerait que de l'acide phtalique ; il se dépose une masse complexe, dont on extrait l'acide phtalique par l'eau bouillante ; le produit insoluble formé de dichloronaphtoquinone, est dissous dans la potasse, soit concentrée à froid, soit diluée à chaud ; on filtre et on précipite dans ce liquide une impureté brune par un sel d'alumine ou de chaux ; enfin on acidule par un acide minéral et la chloroxynaphtoquinone est lavée et séchée.

C'est un composé jaune, cristallin, sublimable en aiguilles jaune clair, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine ; l'acide sulfurique le dissout sans altération et le laisse se précipiter par addition d'eau. C'est un acide assez énergique, soluble dans les acétates dont il déplace l'acide acétique ; les sels alcalins sont très solubles dans l'eau, moins dans un excès d'alcali, assez solubles dans l'alcool ; leurs solutions sont rouge sang. Le sel de chaux, peu soluble dans l'eau froide, cristallise en fines aiguilles d'un jaune d'or ; le sel de baryte est moins soluble dans l'eau chaude que le sel de chaux, et à peu près insoluble dans l'eau froide. Le sel d'alumine est rouge ponceau, et ne se forme bien qu'à chaud ; le sel de fer est noir brun velouté ; le sel de plomb est rouge capucine, le sel de cuivre rouge vif, ceux de cobalt et de nickel, grenat ; ceux de zinc et de cadmium, rouge brun ; celui d'argent, rouge sang et gélatineux ; le sel d'aniline rouge vif, un peu soluble dans l'eau. La chloroxynaphtoquinone se combine également aux couleurs d'aniline basiques, par exemple à la fuchsine en donnant un sel vert soluble dans l'eau en rouge cerise.

L'acide chloroxynaphtalique donne en teinture des jaunes ou rouges, qui n'ont jamais été beaucoup appliqués. Un papier imprégné de sa solution est jaune et devient rouge avec les alcalis ; on peut l'employer comme papier réactif.

Sa solution alcaline traitée à l'ébullition par le zinc en poudre se décolore ; décantée et additionnée d'ammoniaque, elle devient verte, un acide en précipite alors des flocons bruns devenant vert mordoré par la dessiccation, insolubles dans l'eau, solubles en rouge dans l'aniline bouillante et en vert dans l'acide sulfurique, dont l'eau précipite le composé en violet ; l'alcool et l'ammoniaque les dissolvent en bleu avec fluorescence rouge ; l'alcool seul les dissout en violet devenant bleu par l'eau et rouge par les acides (H. Koechlin, *Bull. Soc. Mulhouse*, 1865).

La bromoxynaphtoquinone, obtenue avec la soude chaude et la dibromonaphtoquinone, fond à 196°5.

Le nitroxynaphtoquinone se prépare en ajoutant peu à peu de l'acide nitrique fumant à de l'oxynaphtoquinone en bouillie dans l'acide sulfurique, en refroidissant avec soin. Elle cristallise de l'alcool dilué bouillant ou du chloroforme en lamelles jaune clair fondant à 157° et se décompose par l'ébullition de ses

solutions ; ses sels sont généralement solubles, bien cristallisés et orangés ou rouges ; le sel de potasse $C^{10}H^5(AzO^3)O^3OK + aq.$ est peu soluble dans l'eau froide.

Par une réduction ménagée il donne l'amidoxynaphtoquinone soluble en bleu dans les alcalis, puis l'amidotrioxynaphthaline.

La dioxynaphtoquinone a été obtenue en chauffant l'amidoxynaphtoquinone précédente avec l'acide chlorhydrique dilué à 170-180° ; elle est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique froid, l'éther et la benzine ; ses solutions sont rouges. L'anhydride acétique fournit un dérivé diaacétyle. Elle teint les mordants d'alumine en violet, ceux de fer en bleu foncé ; ces nuances sont solides au lavage.

La naphtoquinone se combine assez facilement aux amines ; par exemple avec l'aniline elle donne des aiguilles rouges fusibles à 190-191°, peu solubles dans l'alcool froid et l'éther de pétrole : le dérivé de la paratolnidine fond à 200°, celui de l'éthylamine à 139°, de la méthylamine à 125°.

En présence d'acide sulfurique, la naphtoquinone et la diméthylaniline donnent une couleur violette soluble dans l'alcool (P. Monnet, Reverdin et Nölting).

La juglone est l'oxynaphtoquinone 1-4-8 ; elle cristallise en aiguilles brunes fusibles à 151°, peu solubles dans l'alcool froid, l'éther et la benzine, insolubles dans l'eau.

La β-naphtoquinone s'obtient en partant du nitroso-β-naphthol qu'on transforme en sel de baryte et qu'on réduit par l'hydrogène sulfuré en présence d'ammoniaque ; on peut aussi employer l'amidonaphtol provenant de la réduction des dérivés azoïques. Cet amidonaphtol est oxydé par le bichromate de potasse (1/2 p.) et l'acide sulfurique (3 p. d'un mélange de 1 volume d'acide concentré avec 2 volumes d'eau) ; le rendement est de 48 p. 100 de la théorie.

La β-naphtoquinone se décompose à 115-120° sans fondre : elle n'a aucune importance industrielle, mais un de ses dérivés en a repris une assez grande ces dernières années, c'est la dioxy-β-naphtoquinone ou naphtazarine.

NAPHTAZARINE

La naphtazarine a été découverte par M. Roussin en cherchant à faire la synthèse de l'alizarine. Voici comment Liebermann la prépare : Dans une grande capsule de porcelaine on chauffe rapidement à 200°, 400 g d'acide sulfurique concentré et 40 g d'acide fumant ; on ajoute 40 g de dinitronaphthaline puis 5 à 10 g de grenaille de zinc ; la température doit être réglée entre 195 et 205° ; de temps en temps on prélève une tâche qu'on fait bouillir avec de l'eau, on filtre rapidement et on fait refroidir ; la réaction est achevée quand la solution chaude est d'un beau rouge et par refroidissement laisse déposer une gelée floconneuse rouge ; il faut en général 15 minutes. On verse le tout dans 5 l d'eau, on fait bouillir et on filtre ; la naphtazarine se dépose par le refroidissement.

La dinitronaphthaline employée se prépare, d'après Roussin, en disposant sous une hotte bien ventilée, 3 ou 4 parties d'acide azotique monohydraté, dans lequel on fait tomber peu à peu 1 p. de naphtaline ; il est bon de refroidir pour

calmer le dégagement de vapeurs rouges ; par le refroidissement le tout se prend en masse cristalline qu'on divise et qu'on fait égoutter ; enfin on la lave et on la sèche à l'éther. Ce produit est très peu soluble dans l'alcool et l'éther ; il fond vers 185° ; c'est un mélange.

D'après M. Roussin, qui a breveté ce procédé (n° 49692 du 16 mai 1861 en France, n° 1087 du 1^{er} mai 1861 et n° 1266 du 17 mai 1861 en Angleterre), on fait un mélange de binitronaphtaline et d'acide sulfureux concentré qu'on chauffe dans une grande capsule, au bain de sable ; quand on en est à 200°, on y projette de la grenade de zinc ; il se dégage de l'acide sulfureux et au bout d'une demi-heure la réaction est complète ; en faisant tomber une goutte du mélange dans un verre d'eau, il se développe une magnifique couleur rouge violet. Il faut éviter que la réaction devienne tumultueuse avec ébullition et dégagement de torrents de vapeurs blanches. On étend alors de 8 à 10 volumes d'eau, on fait bouillir et on filtre ; par le refroidissement il se dépose une gelée formée d'aiguilles microscopiques.

A côté de la naphtazarine il se forme de la trioxynaphtoquinone.

La naphtazarine est peu soluble dans l'eau, soluble en rouge dans l'alcool et dans l'éther, et se sublime vers 215-240° en aiguilles rouge foncé ; les acides ne l'attaquent pas ; les alcalis la dissolvent en pourpre foncé ; la laque d'alumine est pourpre, celle de fer est gris bleu.

La naphtazarine a été rappelée à la vie industrielle par le brevet suivant de la fabrique badoise, n° 44318 du 3 avril 1887, ayant pour titre : Procédé pour la préparation d'une combinaison soluble dans l'eau de naphtazarine et de sulfites, et pour l'obtention de nuances noires ou grises avec celle-ci ou la naphtazarine.

Les laques de chrome et de naphtazarine, fixées sur la fibre, donnent des tons variant du noir au gris et présentent une grande solidité et résistance à l'air, à la lumière, aux acides et aux alcalis.

Si l'on traite la naphtazarine par un sulfite ou un bisulfite, elle devient soluble dans l'eau. La naphtazarine est employée d'ordinaire sous forme de pâte à 10 p. 100 et en tous cas finement divisée ; on la mélange avec soin avec 2 à 3 fois son poids de bisulfite de soude à 30 ou 40° B. et on l'abandonne quelques jours à une température de 50 à 70° ; la couleur se dissout peu à peu ; on filtre ensuite pour séparer un peu de naphtazarine non dissoute qui rentre dans une autre opération.

On peut remplacer le bisulfite de soude par celui de potasse ou d'ammoniaque, ou quantité équivalente des sulfites neutres, ou par les solutions d'acide sulfureux renfermant les oxydes ou acétates de chaux, baryte, strontiane, magnésie, zinc, manganèse, chroïne ou fer ; mais les résultats sont moins bons.

On peut obtenir la combinaison de naphtazarine à l'état sec en évaporant sa solution, ou en la précipitant par le sel.

Cette combinaison est aussi stable vis-à-vis des acides qu'instable vis-à-vis des alcalis caustiques ou carbonatés ; sa solution brune avec forte fluorescence vert bleuâtre peut être traitée par l'acide chlorhydrique concentré ou sulfurique dilué, même à l'ébullition, sans que la naphtazarine se sépare ; tandis que par le carbonate de soude, elle se colore à chaud et au contact de l'air en vert, puis en

bleu intense, et que par les acides elle donne alors la naphtazarine régénérée; avec les alcalis caustiques la même réaction a lieu à froid et bien plus rapidement.

Dans la solution bisulfitique de naphtazarine, les mordants métalliques ne donnent pas de laques; cette séparation n'a lieu que sur la fibre et au vaporisation.

Le brevet indique ensuite les procédés de teinture et d'impression, et revendique la transformation de la naphtazarine en combinaisons solubles par les bisulfites ou sulfites alcalins, d'une part, de l'autre l'emploi de cette couleur soluble pour obtenir des laques de chrome sur tissu par voie de teinture ou d'impression.

La couleur telle que la livre la fabrique badoise sous le nom de noir d'alizarine, forme une pâte noire insoluble dans l'eau froide, soluble en brun rouge dans l'eau chaude, en brun jaune avec fluorescence verte dans l'alcool; l'addition d'acide chlorhydrique à sa solution aqueuse fait virer la couleur au rouge brun, celle de soude au bleu. Cette pâte se dissout dans l'acide sulfurique concentré en vert jaune sale, qui, par l'eau, donne un précipité noir, et qui, chauffée, passe au rouge et dégage de l'acide sulfureux.

MÉTHYLNAPHTALINES

Les deux méthynaphtalines, α et β , se trouvent dans le goudron de houille.

Le dérivé α est liquide et bout à 231°; sa combinaison picrique cristallise en longues aiguilles orangées fondant à 117°.

La β -méthynaphtaline se présente en grandes lames fusibles à 32°5 et bouillant à 241°; son picrate fond à 115°.

Les méthynaphtalines, comme le toluène, donnent naissance à des dérivés dans le noyau naphtalique et à des composés substitués à caractère gras dans la chaîne latérale. De tous ces dérivés, nous ne retiendrons que les acides naphtoïques.

En distillant les naphtylsulfites avec le cyanure de potassium, on obtient facilement les cyanures de naphtyle qui, par la potasse alcoolique, donnent les acides naphtoïques correspondants.

Le cyanure d' α -naphtyle ou α -naphtonitrile fond à 37°5 et bout à 296°5; l'acide α -naphtoïque fond à 160°; il est peu soluble dans l'eau même bouillante; son sel de chaux ($C^{10}H^7.CO^2$) 2 Ca, 2 aq. est peu soluble dans l'eau.

La β -naphtonitrile cristallise en lamelles fusibles à 66°5 et bout à 304°; l'acide β -naphtoïque fond à 184° et bout au-dessus de 300°; il est peu soluble dans l'eau même chaude; son sel de baryte ($C^{10}H^7.CO^2$) 2 Ba + 4 aq. est peu soluble dans l'eau; le naphtoate de méthyle fond à 77° et bout à 290°.

L' α et β -naphthols potassiques traités par l'acide carbonique donnent les acides oxynaphtoïques; celui qui dérive de l' α -naphthol est peu soluble dans l'eau, et fond à 185-186°; ses sels sont peu solubles; le perchlorure de fer donne une coloration bleue avec le sel de potasse; celui du β -naphthol fond à 216°; le perchlorure

de fer donne dans les mêmes conditions une coloration violette. Leur préparation est calquée sur celle de l'acide salicylique.

Brevet 31240 du 29 septembre 1884, de R. SCHMITT. — Procédé de préparation d'acide oxynaphthoïque.

Revendication. — Procédé de préparation des naphtylcarbonates alcalins par l'action de l'acide carbonique sec à la température ordinaire sans pression, ou bien sous pression et en refroidissant, sur les sels alcalins des naphthols, et transformation de ces naphtylcarbonates alcalins secs, par chauffage dans des appareils fermant hermétiquement, à 120-140°, en α et β -naphtoates alcalins.

Brevet allemand 38052, du 8 juin 1886, addition au brevet 31240, aux successeurs de Fr. von HEYDEN. — Perfectionnements dans le procédé de préparation des acides naphtolcarboniques (oxynaphthoïques).

L'opération du brevet principal peut être simplifiée par la réunion des deux phases du procédé, en faisant agir l'acide carbonique sous pression à 120-140°.

[*Brevet allemand 53343, du 21 juin 1889, à M. PAUL SEIDLER, à Huddersfield.* — Préparation d'un acide sulfo- β -naphthoïque.

Revendications. — Procédé pour préparer un acide β -naphthoïque sulfoconjugué, consistant à traiter l'acide β -naphthoïque (obtenu d'après le brevet n° 31240, du 19 septembre 1884), par l'acide sulfurique fumant, l'anhydride ou la monochlorhydrine sulfurique, à des températures inférieures à celle de décomposition de l'acide β -naphthoïque.

Les proportions sont de 10 p. d'acide β -naphthoïque et 50 p. d'acide fumant à 20 p. 100 d'anhydride ; la température, de 20 à 25° en finissant à 40° ; on verse le produit dans 100 p. d'eau. L'acide se sépare en aiguilles et est utilisé dans la préparation des couleurs azoïques.

Brevet 51715, du 5 janvier 1889, de DAHL ET C^{ie}. — Procédé de préparation d'un acide α -oxynaphthoïquesulfureux et matières colorantes azoïques dérivées.

L'acide α -oxynaphthoïque du brevet 31240 est traité par l'acide sulfurique à 66°, monohydraté ou légèrement fumant, au-dessous de 80°, jusqu'à ce que le produit se dissolve entièrement dans l'eau froide.

Brevet allemand S 4726, du 4 avril 1890, de P. SEIDLER, à Huddersfield (Angleterre). — Procédé de préparation d'un dérivé disulfoconjugué de l'acide α -oxynaphthoïque.

On traite 10^{kg} d'acide α -oxynaphthoïque par 40^{kg} d'acide sulfurique à 20 p. 100 d'anhydride, au bain-marie ; la liqueur d'abord épaisse, se liquéfie, puis s'épaissit de nouveau, la réaction est alors terminée.

Ce nouvel acide est soluble dans l'eau froide, et traité par l'acide nitrique chaud, ne donne pas de binitronaphthol comme l'acide monosulfureux du brevet 51715 du 5 janvier 1889, avec les alcalis à 170°, il se transforme en disulfo- α -naphthol par perte de CO₂.

Brevet H 10039, du 17 mai 1890, aux successeurs du Dr VON HEYDEN, à Radebeul. — Préparation d'acides dioxy naphtalinecarboniques suivant les procédés des brevets 31240 et 38052.

Les sels monoalcalins (ou alcalinoterreux) de la dioxy naphtaline 1-8 ou de celle α (de l'acide crocéïque) sont saturés d'acide carbonique à froid et sous pression puis chauffés à 100-140°, ou bien chauffés à 120-200° et traités par le gaz carbonique, au besoin sous pression.

Le même procédé a été breveté par H. Kolbe, en France, sous le n° 205838, du 22 mai 1890. Le produit repris par l'eau est traité par l'acide chlorhydrique, il fournit les acides correspondants, presque insolubles dans l'eau ; celui de la dioxynaphthaline 1-8 fond à 170-173°, l'autre à 190-195° : leurs sels alcalins sont assez solubles ; ce sont des antiseptiques énergiques et ils fournissent des dérivés azoïques.

Brevet 50341, du 2 juin 1889, aux SUCCESSEURS DE VON HEYDEN, addition aux brevets 31240 et 38052. — En faisant agir l'acide carbonique sous pression sur le β-naphtol en combinaison alcaline à 200-250°, on obtient un acide β-naphtoïque très stable, fusible à 216°.

ANTHRAZÈNE

L'anthracène brut obtenu dans le traitement du goudron, d'après les indications de la page 80, est un mélange assez complexe; il renferme les composés suivants :

Acénaphtène	$C^{12}H^{10}$
Fluorène	$C^{13}H^{10}$
Phénanthrène	$C^{14}H^{10}$
Anthracène	$C^{14}H^{10}$
Fluoranthène	$C^{15}H^{10}$
Pyrène	$C^{16}H^{10}$
Méthylanthrène	$C^{15}H^{12}$
Pseudophénanthrène	$C^{16}H^{12}$
Chrysène	$C^{18}H^{12}$
Carbazol	$C^{12}H^9Az$
Acridine	$C^{13}H^9Az$
Phénylnaphthylcarbazol	$C^{16}H^{11}Az.$

Le tableau suivant, dû à M. Becchi, donne la solubilité des principaux de ces composés dans 100 p. d'alcool absolu et de toluène.

	ALCOOL ABSOLU		TOLUÈNE	
	à froid (15°)	à l'ébullition	à froid (17°)	à 100°
Naphtaline	5,29	toutes prop.	31,94	toutes prop.
Anthracène	0,076	0,83	0,92	12,94
Phénanthrène	2,62	10,08	33,02	toutes prop.
Pyrène	1,37	3,08	16,54	très soluble
Chrysène	0,097	0,17	0,24	5,39

La purification de l'anthracène est indiquée plus loin à propos de la fabrication de l'alizarine; la masse ainsi purifiée sert de matière première pour faire

l'anthracène pur; pour cela on la distille avec de la chaux ou de la potasse pour enlever les corps azotés, et on fait cristalliser à plusieurs reprises et dans l'alcool ou le toluène en essorant chaque fois avec soin les cristaux formés; on finit par obtenir l'anthracène tout à fait pur; c'est le meilleur procédé à employer dans les laboratoires.

L'anthracène est à peine soluble à froid dans la plupart des dissolvants; voici les chiffres trouvés (pour 100 p. de liquide): ce tableau est emprunté à G. Schulze :

Alcool de densité 0,794, absolu, à 16°	0,076
Alcool de densité 0,800, — à 15°	0,591
— 0,825	0,574
— 0,830	0,491
— 0,835	0,473
— 0,840	0,460
— 0,850	0,423
Éther, à 15°	1,175
Sulfure de carbone, à 15°	1,478
Acide acétique cristallisables, à 15°	0,444
Chloroforme, à 15°	1,736
Pétrole, à 15°	0,394
Éther de pétrole bouillant de 70 à 100°, à 15°	0,115
Benzine (d'après Perkin), à 15°	0,976
Toluène, à 16°, 5	0,920

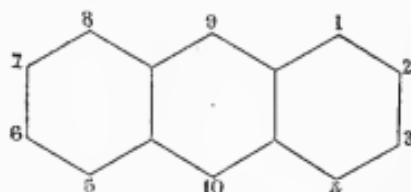
Il cristallise en lamelles fusibles à 213°; il bout sans décomposition quelques degrés au-dessus de 360°, mais se sublime déjà un peu au-dessus de son point de fusion. A l'état pur, il est incolore et possède une belle fluorescence violette.

L'anthracène en solution dans la benzine se combine à l'acide picrique en un picrate caractéristique cristallisé en aiguilles rouges et fusibles à 170°, très soluble dans la benzine, décomposé par l'eau, l'alcool, l'éther et les alcalis; la picramide donne une combinaison analogue fusible à 165-170°.

La dinitroanthraquinone se combine à l'anthracène en donnant des lamelles roses dissociées par l'alcool ou l'éther, mais il faut que l'anthracène soit pur, sinon on a des lamelles bleues, ou pas de cristaux du tout avec le produit commercial.

Nous négligeons complètement les dérivés de l'anthracène qui n'ont encore aucune importance industrielle.

La formule de l'anthracène se représente par trois hexagones accouplés, en numérotant les positions comme suit :



DICHLORANTHACÈNE

Ce composé renfermant le chlore en 9 et 10, a été préparé pendant quelque

temps par Perkin comme terme intermédiaire des acides anthraquinonesulfureux. Pour cela l'anthracène doit être débarrassé autant que possible des carbazols par distillation avec la chaux ou la potasse; on le broie et on le sèche. On peut le chlorer directement, dans des caisses plates en plomb de 3 mètres de long, 1^m,35 de large et 45 centimètres de hauteur; ces caisses sont reliées ensemble alternativement par chaque bout, et sont munies de trous d'homme; elles sont disposées sur une plaque en fer à double fond pouvant être chauffée à la vapeur.

Dans chacune, on charge 200^{kg} d'anthracène à 40-50 p. 100, en couche assez mince, et on laisse le chlore agir 5 à 6 heures. Le produit est lavé à la soude et pressé dans des toiles; il s'écoule une huile épaisse, mélange formé surtout de phénanthrène chloré avec de l'anthracène et du dichloranthracène dissous. Le résidu solide est broyé, lavé à l'huile de pétrole et pressé; on réitère cette opération et on distille l'huile dans la vapeur; il reste un produit tenant environ 83 p. 100 de dichloranthracène pur.

La chloruration peut aussi se faire dans le nitrobenzine, et donner des résultats d'autant meilleurs que l'anthracène est plus pur. Le chlore et le nitrobenzine doivent être secs; sous l'influence de la chaleur développée par la réaction, l'anthracène se dissout et le dichloranthracène se dépose au fur et à mesure. Quand on a fait arriver assez de chlore, on laisse reposer, on ajoute un peu d'alcool, puis on filtre pour récolter le dichloranthracène.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 209°; il est très soluble dans la benzine (1/2 p.), peu soluble dans l'alcool et l'éther. Les agents oxydants le transforment en anthraquinone. La potasse alcoolique même bouillante ne l'attaque pas. L'acide sulfurique à froid le transforme en dérivé disulfoconjugué; à chaud, il se dégage des acides chlorhydrique et sulfureux et il se forme l'acide anthraquinonedisulfureux. L'action prolongée du chlore le transforme en dichlorure et tétrachlorure d'anthracène.

Le dibromanthracène 9-10 se forme en dissolvant 1 p. d'anthracène dans le sulfure de carbone et y laissant couler lentement 1 p. de brome; le liquide s'échauffe et il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique; à la fin de l'opération le dibromanthracène se sépare cristallisé; on distille le sulfure et on fait cristalliser dans le toluène. Ce produit est très peu soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine froide; son meilleur dissolvant est le toluène chaud. Il cristallise en aiguilles jaune d'or fusibles à 221°, sublimables sans altération. Chauffé avec la potasse alcoolique à 160-170° en tubes scellés, il régénère l'anthracène. Il ne fixe pas de brome en solution dans le sulfure de carbone, mais à sec il absorbe sa vapeur en donnant un tétrabromure. L'acide sulfurique engendre comme avec le composé dichloré, à froid, un acide disulfoconjugué, et à chaud, un acide anthraquinonedisulfureux, avec dégagement de brome, d'acide sulfureux et d'eau.

ACIDES ANTHRACÈNESULFUREUX

D'après Liebermann, l'anthracène sulfoconjugué ne donne que des acides disulfureux; l'acide monosulfureux se forme par réduction au bain-marie de l'acide anthraquinonesulfureux par 1 p. 1/2 de poudre de zinc et 7 p. d'ammo-

niaque jusqu'à décoloration; on épouse le résidu par le carbonate de soude bouillant et par refroidissement l'anthracènemonosulfite de soude cristallise en petites aiguilles à 4 molécules d'eau, peu solubles dans l'eau et précipitées par le sulfate ou le chlorure de sodium, plus solubles dans l'alcool dilué. Le sel de baryte est à peu près insoluble.

En chauffant une heure à 60° l'anthracène avec trois fois son poids d'acide sulfurique, on transforme 20 à 30 p. 100 de son poids en acide disulfureux que l'on sépare en utilisant le peu de solubilité du sel de soude dans les lessives alcalines. En chauffant à 100° et jusqu'à dissolution de la moitié de l'anthracène, on a le sel β . Les sels α sont en général peu solubles. Le sel de soude cristallise en aiguilles avec 4 molécules d'eau, le sel de potasse en écailles à 1 aq.; les sels de chaux à 5 aq. et de baryte à 4 aq. sont presque insolubles.

Les sels β sont plus solubles; le sel de soude cristallise en lamelles blanches à 3 aq., assez solubles dans l'eau avec fluorescence bleue intense; le sel de chaux renferme 3 molécules d'eau, le sel de baryte forme des lamelles nacrées à 4 aq.; le sel de plomb est très peu soluble.

Par oxydation, ils donnent les acides anthraquinonedisulfureux γ et ρ , correspondant à l'anthrarufine et à la chrysazine.

Un autre isomère, l'acide flavanthracènesulfureux s'obtient en chauffant l'acide anthraquinonedisulfureux avec de la poudre de zinc et de l'ammoniaque. Le sel de soude est cristallin, et soluble dans l'eau avec fluorescence violet bien intense.

OXYANTHRAZÈNES

La théorie prévoit trois oxyanthracènes, suivant que la substitution se fait dans l'un des groupes CH du milieu, ou bien dans les anneaux latéraux et en position ortho ou méta de la soudure.

L'anthranol $\text{C}_6\text{H}_4\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH} \end{array}\right)\text{C}_6\text{H}_4$ s'obtient en réduisant l'anthraquinone; on dissout par exemple 10^{gr} de celle-ci dans un demi-litre d'acide acétique cristallisant, on ajoute 25^{gr} de grenaille d'étain et peu à peu de l'acide chlorhydrique fumant; on fait bouillir, quand la liqueur est décolorée on laisse refroidir, et on précipite par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique; on fait cristalliser dans l'acide acétique.

Il fond à 167-170° en se décomposant, et avec les agents oxydants régénère l'anthraquinone. Son dérivé acétyle fond à 126-131°.

L' α -anthrol s'obtient avec l'acide α -anthracènemonosulfureux et la potasse en fusion; le produit dissous dans l'eau et précipité par l'acide chlorhydrique est purifié par cristallisation dans l'alcool étheré. Il forme des aiguilles jaune clair se décomposant à 230° sans fondre; il est assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu dans l'eau et le chloroforme. Ses solutions s'oxydent à l'air, et réduisent à chaud le nitrate d'argent ammoniacal.

Le β -anthrol obtenu avec l'acide β -sulfureux ressemble au précédent, mais il est moins soluble dans l'alcool et l'éther. Son existence est contestée.

L' α -anthrol qui renferme l'oxhydrile en méta ou en 2, se dissout dans les alcalis

et la baryte en jaune avec fluorescence verte; il est insoluble dans l'ammoniaque. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune virant au bleu par la chaleur. En solution acétique il donne une coloration verte caractéristique par l'acide nitrique fumant.

Les autres dérivés oxygénés de l'anthracène n'ont pas encore, à notre connaissance, été utilisés dans l'industrie.

ANTHRAQUINONE

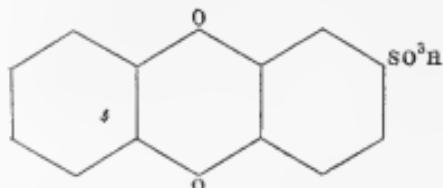
L'anthraquinone se forme par l'oxydation de l'anthracène au moyen de l'acide chromique, ou du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique; ces procédés sont décrits, l'un page 84 à propos du dosage de l'anthracène, l'autre page 663, avec la fabrication de l'alizarine.

L'anthraquinone est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine froide; elle cristallise de sa solution dans l'acide acétique ou la benzine bouillante en aiguilles jaunes fusibles à 277°. Elle se sublime déjà avant de fondre; son point d'ébullition est situé entre ceux du mercure et du soufre; elle distille sans décomposition. Les oxydants ne l'attaquent pas. Distillée avec la poudre de zinc, elle régénère l'anthracène. Chauffée avec un peu de soude diluée et de poudre de zinc, elle donne une solution rouge d'oxyanthranol, dont l'acide chlorhydrique au contact de l'air régénère l'anthraquinone (réaction caractéristique). L'acide sulfurique concentré dissout l'anthraquinone sans modification jusqu'à 130°; au-dessus, vers 180-200°, il engendre deux acides disulfoconjugués. L'acide fumant agit déjà à basse température pour donner un acide monosulfureux.

ACIDES ANTHRAQUINONESULFUREUX

Outre le procédé que nous venons de citer, Gräbe, Caro et Liebermann ont proposé de sulfoconjuger l'anthracène et de l'oxyderensuite, mais cette méthode exige de l'anthracène pur, et elle donne comme acides sulfoconjugués ceux qui correspondent à la chryzazine et à l'antrarufine.

L'acide anthraquinone monosulfureux se prépare en mélangeant dans une



chaudière 100^{kg} d'anthraquinone avec 100^{kg} d'acide sulfurique à 45-50 p. 100 d'anhydride, préalablement fondu; en agitant, on porte lentement la température à 160° pendant une heure; on coule dans l'eau bouillante, on laisse encore bouillir quelque temps, on filtre pour séparer l'anthraquinone inattaquée, qui est lavée et rentre dans une autre opération; on neutralise par une lessive de soude et on laisse refroidir; la plus grande partie du monosulfite cristallise

en lamelles argentées; on en obtient encore en concentrant l'eau mère. Ce sel est purifié par cristallisation. En évaporant l'eau mère à 30° B., la plus grande partie du sulfate de soude se sépare; on filtre et on évapore à sec pour avoir un mélange riche en disulfo.

L'acide lui-même se prépare en transformant le sel de soude en sel de baryte peu soluble, qu'on décompose par l'acide sulfurique; par évaporation de sa solution il cristallise en lamelles jaunâtres, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, peu solubles dans les acides minéraux dilués, il est précipité de ses solutions concentrées par l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Chauffé avec l'ammoniaque, il se transforme en amidoanthraquinone fusible à 302°.

Les sels sont en général assez peu solubles dans l'eau. Le sel de soude $C^{14}H^7O^3SO^3Na + aq.$ se dissout à 48° dans 18 p. d'eau, à 100° dans 5,3 p. Le sel de chaux $(C^{14}H^7SO^3)^2Ca + 2aq.$ est très peu soluble, il en est de même du sel de baryte (+ aq.) et de plomb (+ aq.).

Les acides disulfureux connus sont au nombre de quatre, dont deux seulement utilisés industriellement, l' α et le β , qui s'obtiennent en sulfoconjuguant l'anthraquinone ou en traitant le dichloranthracène par l'acide sulfurique; les deux autres, γ et ρ , dérivent des acides anthracènedisulfureux par oxydation au moyen de l'acide nitrique.

Les acides α et β se préparent en chauffant 100% d'anthraquinone avec 200 à 300% d'acide sulfurique fumant à 160-170°, jusqu'à ce qu'une tâle se dissolve complètement dans l'eau sans laisser déposer d'anthraquinone; alors on chauffe encore une heure, on verse dans l'eau, on sature par la soude et on évapore à sec.

M. Ch. Girard a proposé de chauffer sous pression à 260-270°, 10% d'anthraquinone, 40% d'acide sulfurique à 60° et 12% de bisulfate anhydre de soude; on redissout et on filtre; le sel de soude reste insoluble.

La préparation du disulfo par le dichloranthracène se fait en chauffant 175% d'acide sulfurique fumant à 140-160° et incorporant peu à peu 35% de dichloranthracène; une forte mousse se produit avec dégagement d'acides chlorhydrique et sulfureux. On porte ensuite la température à 260°, et on maintient jusqu'à ce qu'une tâle se dissolve dans l'eau sans résidu et sans fluorescence; on laisse alors refroidir jusqu'au lendemain. La masse brune épaisse est diluée, chauffée à l'ébullition par la vapeur, et saturée exactement à neutralité par un lait de chaux. On filtre et on évapore la solution jusqu'à ce qu'elle renferme 15 p. 100 de sel; on la précipite alors par le carbonate de soude, on décante le liquide et on le concentre jusqu'à une teneur de 30 p. 100 de sel de soude. Il cristallise surtout le sel β mélangé à un peu de sel α ; par la fusion on obtient du premier coup l'anthrapurpurine ou alizarine jaune.

On peut aussi chauffer le dichloranthracène à 130-140° avec l'acide sulfurique concentré ou fumant pour obtenir l'acide dichloranthracènesulfureux, qu'on redissout dans 3 à 4 p. d'eau et qu'on fait bouillir avec du peroxyde de magnanèse en excès, jusqu'à ce qu'une tâle diluée d'eau n'offre plus de fluorescence; on sature par la chaux et on finit comme plus haut.

Les acides α et β sont insolubles dans l'éther, très solubles dans l'eau et l'al-

cool; l'acide α forme une masse cristalline dorée, l'acide β des lamelles jaune d'or.

Les sels α sont en général peu solubles et cristallisent mal. Les sels de baryte et de plomb renferment 4 molécules d'eau; celui de soude 7 molécules.

Les sels β sont très solubles et cristallisent facilement. Le sel de soude renferme 4 molécules d'eau, celui de baryte 2, celui de plomb 4.

Quant aux sels des acides γ et ρ , on ne connaît que leurs sels de soude; le premier cristallise avec 4 molécules d'eau, le deuxième avec 5.

OXYANTHRAQUINONES

Il existe deux dérivés monohydroxylés de l'anthraquinone, l'oxyanthraquinone et l'érythroxyanthraquinone. Dans la première l'hydroxyle est en 2, dans la seconde en 4.

La première se forme par la fusion à température relativement basse du monosulfite avec la potasse; si l'on pousse la température, on obtient l'alizarine. Elle existe en petite quantité dans l'alizarine artificielle, dont on peut l'extraire en dissolvant celle-ci dans la quantité de potasse nécessaire pour obtenir la combinaison neutre; on évapore à sec et on épouse le résidu par l'alcool tant que celui-ci se colore en rouge sang; quand il devient violet brun, on arrête l'opération, on distille l'alcool, on reprend par l'eau, on précipite par un acide et on fait cristalliser dans l'acide acétique.

Elle fond à 323° et peut se sublimer en lamelles peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Elle décompose les carbonates. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau; le sel de baryte est jaune, peu soluble dans un excès d'eau de baryte, insoluble dans l'alcool. Le dérivé acétylé fond à 158°. Elle ne teint pas le coton mordancé.

L'érythroxyanthraquinone se prépare en chauffant l'anhydride phthalique, le phénol et l'acide sulfurique; elle fond à 191°, est à peu près insoluble dans l'ammoniaque faible et se dissout mieux que son isomère dans l'alcool; elle ne teint pas le coton mordancé. Le dérivé acétylé fond à 176-179°.

DIOXYANTHRAQUINONES

La théorie prévoit 10 isomères de cette formule; nous résumons leurs propriétés dans le tableau suivant :

	HYSTAMINE 2-3	ALIZARIN 4-2	QUINAZINE 4-6	XANTHOPURPURINE 4-3	ANTHRAPUFINE 4-5
Aspect.	petites aiguilles jaune orangé de l'acide acétique	aiguilles rouges	paillettes rouges jaunâtres de l'éther 192-193°	aiguilles jaunes brillantes de l'acide acétique 262-263°	paillettes jaune clair décolorées de l'acide acétique 280°
Point de fusion.	jaunes avec décomposition partielle au-dessus de 260°	se sublire en petites aiguilles jaunes avec décomposition partielle au-dessus de 260°	se sublire à 410° en aig. s. alcool, éther, acide acétique, acétate, benzine, xylène	se sublire à 410° en aig. s. alcool, éther, benzine, acétate	se sublire à 410° en aig. s. alcool, éther, acide acétique
Solubilité.	peu soluble xylène insoluble benzine	s. violet s. rouge violacé s. rouge foncé	s. bleu violacé (1) s. violet bleuâtre s. jaune verdâtre fluorescent	s. rouge s. rouge jaunâtre	s. violet rougeâtre presque insoluble s. rouge cérise avec fluorescence J'une Kermès rouge cramoisi insoluble aiguilles jaunes fusibles à 214-215°
Alcalis.	s. huile pur	violet pourpre	—	ps. eau en jaune orange Id.	—
Ammoniaque	s. violet bleuâtre	violet foncé presque noir	violet bleutâtre	aiguilles jaunes fusibles à 183-184°	—
Acide sulfurique	s. rouge sang	bleu foncé presque noir	petits prismes jaune	petits prismes fusibles à 205-207°	—
Sel de chaux	violet foncé presque noir	petites aiguilles jaunes fondant à 205-207°	petites aiguilles jaunes clair fusibles à 181-182°	petites aiguilles jaunes clair fusibles à 183-184°	—
Sel de baryte.	—	—	—	—	—
Dérivé diaцétyle.	—	—	—	—	—
Aspect.	petites aiguilles jaune d'or.				
Point de fusion.	191°				
Solubilité.	acétone				
	CHRYSAZINE 1-6	ACIDE ANTHRAFLAVIQUE 4-7	MÉTABENZODIONYANTHA- QUINONE 2-6	ACIDE ISOANTHRAFLAVIQUE	ISOCHRYSAZINE
Aspect.	aiguilles rouge brûlante de l'acide acétique	aiguilles jaunes	longues aiguilles jaunes	longues aiguilles jaunes	longues aiguilles rouge foncé de l'alcool 173-180° sublimé en aiguilles ou paillettes jaunes
Point de fusion.	191°	sublimé avec décomposition partielle au-dessus de 330° sans faire fondre s. alcool surtout chaud	au-dessus de 330° sublimé presque sans décomposition en aiguilles jaunes brillantes s. alcool, éther, acide acétique, chloroforme	au-dessus de 330° sublimé en aiguilles jaunes	173-180° sublimé en aiguilles ou paillettes jaunes
Solubilité.	s. alcool, éther, acide acétique	ps. éther, benzine, acide acétique, chloroforme	s. alcool, éther, benzine, acide acétique, chloroforme	s. alcool	s. alcool
		s. rouge jaunâtre insoluble	s. jaune intense	s. rouge intense	s. rouge violacé
Alcalis.	s. rouge jaunâtre insoluble	s. rouge jaunâtre	s. jaune intense	s. rouge intense	s. rouge violacé
Ammoniaque.	s. rouge jaunâtre insoluble	s. rouge jaunâtre	s. jaune intense	s. rouge intense	s. rouge violacé
Acide sulfurique	s. rouge jaunâtre insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble
Sel de chaux	rouge insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble
Sel de baryte	rouge insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble	rouge insoluble
Dérivé diaцетyle par l'analyse acétique.	—	—	—	—	—

(1) Sel de potasse jaune d'or.

HYSTAZARINE

C'est la phtalidéine de la pyrocatéchine; c'est aussi la dioxyanthraquinone 2-3. On la prépare en chauffant à 140-145°:

5^{er} de pyrocatéchine,
6^{er},80 d'anhydride phtalique.
75^{er} d'acide sulfurique.

Le produit est versé dans l'eau, filtré bouillant, lavé à l'eau bouillante, redissous dans la soude et précipité par un acide; on épulse par l'alcool bouillant qui laisse déposer un mélange d'alizarine et d'hystazarine que l'on sépare par la benzine bouillante; l'hystazarine restante est recristallisée dans l'acétone.

On a ainsi une poudre orangée, se décomposant au-dessus de 260° sans fondre, presque insoluble dans la benzine, peu soluble dans le xylène, assez soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le sulfure de carbone, le chloroforme et surtout l'acétone. L'acide sulfurique concentré la dissout en rouge sang, les alcalis en bleu, l'ammoniaque en bleu violacé, passant à chaud au rose foncé et reprenant sa couleur primitive à froid. Le perchlorure de fer la colore en vert; le nitrate d'argent est réduit à chaud.

L'anhydride acétique en présence d'acétate de soude donne un dérivé diacétylé fusible à 203-206°; en ajoutant de la poudre de zinc, on a le dérivé tétracétylé de l'oxyanthranol.

ALIZARINE

Elle existe dans la garance à l'état de glucoside, l'acide rubérythrique; ce dernier se décompose déjà dans la racine exposée à l'air, et surtout quand on le chauffe avec un acide; la garance pulvérisée est épuisée par l'eau chargée d'acide sulfureux; on ajoute de l'acide chlorhydrique au liquide et on le fait bouillir; il se dépose de la purpurine, puis de l'alizarine impure qu'on sèche et qu'on épulse par le pétrole; celui-ci est agité avec la soude caustique qui lui enlève l'alizarine; enfin la soude est sursaturée par un acide, et le précipité est purifié par sublimation.

On l'obtient synthétiquement en chauffant l'anhydride phtalique et la pyrocatéchine en présence d'acide sulfurique (voyez plus haut).

La fabrication industrielle repose sur la fusion à la potasse de l'acide anthraquinone monosulfureux. Pour purifier le produit industriel, on dissout la pâte d'alizarine dans la soude, on filtre pour séparer l'anthraquinone, on précipite par l'acide carbonique, on lave le précipité à grande eau et on le décompose par l'acide chlorhydrique dilué; on répète ce traitement plusieurs fois; finalement on dessèche l'alizarine et on la sublime, ou on la fait cristalliser dans l'alcool.

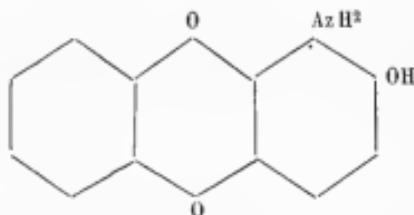
On peut aussi dissoudre la pâte d'alizarine dans la soude, filtrer, ajouter du chlorure de baryum et chauffer à l'ébullition. L'alizarinate de baryte précipité est recueilli sur un filtre, lavé et décomposé par un acide; on purifie par sublimation ou cristallisation l'alizarine obtenue.

L'alizarine est insoluble dans l'eau froide ; sa solubilité dans l'eau chaude a été déterminée par Schützenberger et Mathieu-Plessy :

100 parties d'eau à 100° dissolvent 0,031 d'alizarine.				
—	150°	—	0,035	—
—	200°	—	0,820	—
	225°	—	1,700	—
—	250°	—	3,160	—

Elle se dissout facilement dans l'alcool chaud et l'éther, dans l'alcool méthylique, la benzine et ses homologues, l'acétone, le pétrole, l'acide acétique et la glycérine, surtout avec l'aide de la chaleur ; elle est à peine soluble dans le sulfure de carbone et l'alcool froid. Elle se sublime en longues aiguilles brillantes rouges ou oranges, fusibles à 289-290°. Dans l'alcool dilué ou l'éther aqueux, elle cristallise en écailles semblables à l'or massif, qui retiennent 3 molécules d'eau se dégageant à 100°.

L'alizarine se dissout facilement dans la potasse et la soude en violet, soluble dans l'alcool, insoluble dans la lessive alcaline en excès ou dans les solutions salines, et dans l'ammoniaque en violet rouge ; cette dernière solution chauffée quelques heures à 200° renferme l'alizarinamide :

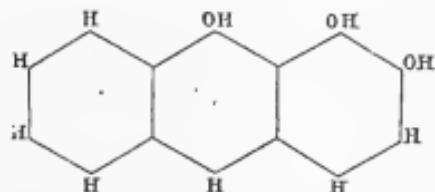


qui par l'acide nitreux alcoolique se transforme en métaoxyanthraquinone.

L'alizarine traitée par les vapeurs nitreuses en solution sulfurique donne l'antraquinone ; en solution dans la nitrobenzine ou à l'état sec elle engendre la nitroalizarine.

Les oxydants, peroxyde de manganèse ou acide arsénique, en présence d'acide sulfurique, transforment l'alizarine en purpurine (de Lalande) ; par une action plus énergique, on obtient les acides phthalique et oxalique.

Les agents réducteurs, par exemple le chlorure stanneux en solution alcaline, donnent la méthoxyanthraquinone et l'hydroalizarine ; avec la poudre de zinc et l'ammoniaque on a la désoxyalizarine :



qui sous le nom d'anthrarobine a été fabriqué et vendu comme succédané thérapeutique de la chrysarobine ; c'est une poudre blanche insoluble dans l'eau et les acides faibles, peu soluble dans la benzine et le chloroforme, assez soluble

dans l'alcool et l'acide acétique glacial, très soluble dans les alcalis et terres alcalines; cette dernière solution est brune et se colore en violet à l'air.

L'anhydride acétique, surtout en présence d'acétate de soude, fournit la diacétylalizarine fondant à 160°.

L'acide sulfurique dissout l'alizarine à froid et l'attaque à peine à chaud; l'acide fumant la transforme en acide sulfoconjugué, qui est l'alizarine S.

Les laques d'alizarine sont en général violettes; celle de fer est noire, celle de chrome brun violacé. On utilise en teinture celles d'alumine, de fer, de chrome et d'étain, qui sont les plus solides.

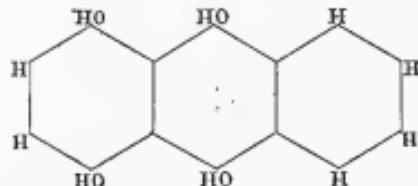
En chauffant l'alizarinate de soude avec l'iode de méthyle en liqueur alcoolique, on obtient l'alizarine monométhylée, soluble dans les alcalis, cristallisant en grandes aiguilles jaunes et ne teignant pas les étoffes mordancées. Avec l'iode de méthyle on a la diéthylalizarine insoluble dans les alcalis.

Le chlore et le brome réagissent à froid sur l'alizarine; on obtient par exemple l'alizarine monochlorée, en aiguilles rouges fusibles à 244°, soluble dans l'eau bouillante et l'alcool, et qui fournit des laques barytique et calcique violettes, une laque plombique rouge. La monobromalizarine fond à 280°.

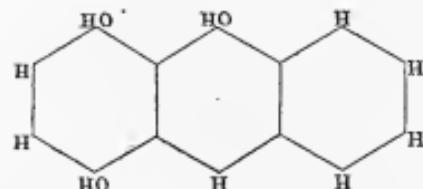
La dichloralizarine obtenue par le perchlorure d'antimoine, fond à 208°; par une action prolongée; il se forme la tétrachloralizarine fusible à 260°. La dibromalizarine fond à 168°.

QUINIZARINE

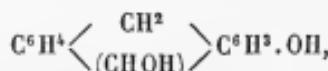
Elle se forme en chauffant l'anhydride phthalique, l'hydroquinone et l'acide sulfurique; elle est insoluble dans l'eau, elle teint le coton mordancé, mais beaucoup plus faiblement que l'alizarine. Les oxydants la transforment en purpurine, les agents réducteurs donnent successivement l'hydroquinolalizarine



puis le quinizarol comparable à la désoxyalizarine



enfin un oxyhydroanthranol fusible à 99°



qui par oxydation engendre l'érythroxyanthraquinone.

XANTHOPURPURINE

Elle se trouve dans la garance et peut s'obtenir en réduisant la purpurine en solution alcaline bouillante par du phosphore; quand la liqueur est devenue jaune, on l'étend d'eau, on l'expose à l'air jusqu'à ce qu'elle soit devenue orangée, on la précipite par un acide et on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

On l'obtient en même temps que de l'anthrachrysone en chauffant 7 heures à 105-110°, 1 p. d'acide dioxybenzoïque symétrique, avec 5 p. d'acide benzoïque, et 25 p. d'acide sulfurique.

Elle ne teint pas les mordants de fer ou d'alumine.

Oxydée en liqueur alcaline, ou fondue à l'air avec la potasse, elle engendre la purpurine.

Son dérivé diéthylé fond à 170°; le dérivé diméthylé à 180°.

ANTHRARUFINE

On l'obtient en petite quantité comme produit accessoire de l'antraflavone en chauffant l'acide méthoxybenzoïque avec l'acide sulfurique; mais il est plus simple de fondre l'acide β -anthracènedisulfureux avec la potasse, d'acétyler le rufol ou dioxyanthracène formé, de l'oxyder et de saponifier la diacétyldioxyanthraquinone obtenue, ou encore d'oxyder cet acide β -anthracènedisulfureux, ce qui donne l'acide ρ -anthraquinonedisulfureux qu'on fait fondre avec la potasse.

Elle est tout à fait insoluble dans l'eau, ses solutions neutres sont jaunes et n'offrent pas de bandes d'absorption; la solution sulfurique très diluée est rose carmin et montre deux belles bandes avec une troisième plus faible. Elle se dissout en jaune dans la potasse et est insoluble dans l'ammoniaque, le carbonate de soude, l'eau de chaux ou de baryte. Elle ne teint pas les mordants. Fondue avec les alcalis, elle donne l'oxyanthrarufine ou oxychrysazine.

CHRYSAZINE

L'acide chrysamique, produit par l'aloès et l'acide nitrique, est une tétranitro-dioxyanthraquinone; réduit, il donne l'hydrochrysamide qui est la téramido-chrysazine; celle-ci s'obtient par l'acide nitreux.

On peut aussi la préparer comme l'anthrarufine, en partant de l'acide α -anthracènedisulfureux pour obtenir l' α -dioxyanthracène ou chrysazol dont le dérivé acétylé fond à 184° et donne par oxydation celui de la chrysazine; ou bien en fondant avec la potasse l'acide γ -anthraquinonedisulfureux.

Elle est à peu près insoluble dans les carbonates alcalins froids; elle se dissout dans les alcalis et donne les laques rouges avec des sels de chaux, de baryte et de plomb. Elle ne teint pas les étoffes mordancées. Fondue avec les alcalis, elle fournit l'oxychrysazine.

Son dérivé tétranitré, l'acide chrysamique, s'obtient en chauffant presque à l'ébullition dans une cornue 6 p. d'acide nitrique de densité 1,36 et ajoutant peu

à peu 2 p. d'aloès en petits morceaux; on fait ensuite bouillir 10 heures, puis on distille la moitié de l'acide. Au résidu on rajoute 3 p. d'acide frais; on fait digérer 6 à 7 heures et on distille l'acide; on reprend le résidu par 4 p. d'eau pour dissoudre l'acide oxalique; on dessèche ce qui reste et on le fait digérer 6 à 8 heures avec 1 p. d'acide nitrique de densité 1,45. Le produit renferme les acides picrique, aloétique et chrysamique; on le lave par décantation à l'eau bouillante jusqu'à ce que celle-ci s'écoule rose pâle, indice que tout l'acide picrique est enlevé; on fait encore bouillir le résidu avec 1 p. d'acide nitrique concentré. On lave à l'eau et on transforme les acides insolubles en sels de chaux, qu'on filtre bouillants; par le refroidissement le chrysamate se sépare en longues aiguilles jaunes qu'on décompose par l'acide nitrique. Le rendement est de 3 à 4 p. 100 du poids de l'aloès.

L'acide chrysamique est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool, l'éther et l'acide nitrique; il forme des cristaux jaunes fusibles en se décomposant. C'est un colorant intense; il teint la soie en rose ou corinthe, la laine en brun marron, le coton mordancé à l'alumine en violet; il ne teint pas le coton mordancé au fer ou non mordancé.

ACIDE ANTHRAFLAVIQUE

On l'obtient en faisant fondre à température relativement basse et en présence de beaucoup d'eau, avec un alcali, l'acide α -anthraquinonedisulfureux; la masse fondue renferme en outre l'acide oxyanthraquinone sulfureux et la flavopurpurine, qu'on sépare par l'eau de chaux bouillante; la liqueur filtrée, traitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer des flocons brun rouge d'acide anthraflavique qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

Enfin en condensant l'acide métanidobenzoïque par l'acide sulfurique, on en obtient environ 30 p. 100.

Il est insoluble dans l'eau de baryte, à peine soluble dans l'eau de chaux froide et encore moins à chaud. Il ne teint pas les tissus mordancés.

Son sel de soude $C^{14}H^6Na^2O^4$, 5aq. cristallise très facilement; son sel de baryte forme de petits cristaux rouges de la formule $C^{14}H^6BaO^4$, 3aq. Le dérivé diéthylé fond à 232°.

Le dérivé dibenzoylé fond à 275°.

MÉTABENZODIOXYANTHRAQUINONE

Ce composé a d'abord été décrit sous le nom d'*anthraflavone*, et s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide méthoxybenzoïque; mais il est alors mélangé d'anthrarufine et d'acide anthraflavique.

Dans un ballon à long col, on mélange 40^{gr} d'acide méthoxybenzoïque, 180^{gr} d'acide sulfurique et 20^{gr} d'eau et on chauffe 4 heures à 190° au bain d'huile; il se dégage un peu d'acide sulfureux. On coule le tout dans l'eau et on lave le précipité jusqu'à ce que l'eau s'en écoule incolore. On obtient ainsi environ 40 p. 100 d'*anthraflavone* brute qu'on fait bouillir avec de l'eau de baryte; il reste une poudre brune d'anthrarufine qu'on purifie par sublimation et cristallisation dans

l'acide acétique; on en retire environ 2 p. 100. La solution barytique est sursaturée par l'acide chlorhydrique, le précipité redissous dans l'alcool chaud et traité par l'acétate de plomb qui sépare quelques impuretés; la liqueur filtrée devient jaune pur par l'addition de quelques gouttes d'acide acétique, et par le refroidissement se prend en une masse cristalline; celle-ci épuisée par la benzine bouillante lui abandonne la métabenzodioxanthraquinone (4 à 5 p. 100 du poids d'acide méthoxybenzoïque), et l'acide anthraflavique (30 p. 100 environ) reste non dissous.

La métabenzodioxanthraquinone est tout à fait insoluble dans l'eau; ses solutions neutres sont jaunes et n'offrent pas de bandes d'absorption. Les meilleurs dissolvants pour l'obtenir cristallisées sont l'alcool et l'acide acétique; ses cristaux sont anhydres. Elle ne teint pas les tissus mordancés. La potasse fondante la transforme en isopurpurine.

ACIDE ISOANTHRAFLAVIQUE

Il a été isolé de l'alizarine artificielle par Schunke et Römer.

On fait bouillir avec un lait de chaux l'alizarine à teinte jaune; on décompose le liquide filtré par l'acide chlorhydrique et on reprend par de l'eau de baryte froide le précipité lavé; il reste l'acide anthraflavique, et l'acide isoanthraflavique dissous est reprécipité par l'acide chlorhydrique, puis cristallisé dans l'alcool.

On l'obtient aussi en chauffant sous pression le β -anthraquinonedisulfite de soude avec la lessive de potasse, en réglant la concentration et la température de telle sorte qu'il se fasse le moins possible d'isopurpurine, et que la solution de la masse fondu soit rouge avec une pointe de violet. Par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité brun jaune qu'on lave et qu'on fait bouillir avec un excès d'eau de chaux. Les laques calcaires d'isopurpurine et d'acide anthraflavique formées aux dépens du sel mélangé sont insolubles; la solution rouge sang ne renferme que l'isoanthraflavate de chaux qu'on décompose par l'acide chlorhydrique; on fait cristalliser dans l'alcool dilué le précipité jaune obtenu.

Il cristallise en longues aiguilles jaunes renfermant 4 molécules d'eau qui se dégagent à 150°.

Il ne teint pas les tissus mordancés.

Par la fusion avec la potasse il se transforme en isopurpurine.

Son sel de baryte cristallise en belles aiguilles rouges très solubles dans l'eau froide et altérables à l'air; cette solution traitée par l'acide carbonique à froid, laisse déposer l'acide isoanthraflavique, qui se redissout ensuite par la chaleur.

Son éther diéthylique cristallise en aiguilles jaune clair fusibles à 193°.

Par la poudre de zinc et l'ammoniaque, il fournit l'acide désoxyisoanthraflavique $C_{14}H_{10}O_2$, fondant à 330°.

L'acide nitrique fumant le transforme en dérivé tétranitré.

ISOCHRYSAZINE

Elle a été obtenue en faisant agir l'acide nitreux sur le produit de la réaction de l'acide sulfurique concentré et de la diorthonitroanthraquinone.

Elle ne teint pas les tissus mordaneés.

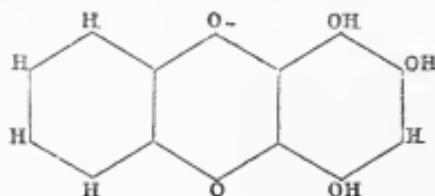
L'acide frangulique, considéré comme une dioxyanthraquinone, a été extrait par Faust, de l'écorce de *Rhamnus frangula*. Liebermann et Walstein ont répété ce travail, mais n'ont pu en retirer que l'émodine (trioxyméthylantraquinone).

TRIOXYANTHRAQUINONES

Sur les quatorze prévues par la théorie, on n'en connaît que six; trois seulement ont leur constitution entièrement connue.

PURPURINE

La purpurine renferme ses trois oxyhydryles dans le même noyau benzénique.



Elle se trouve dans la garance et peut s'obtenir par oxydation de l'alizarine, ou par la fusion à la potasse de la quinizarine, de la xanthopurpurine, de la tribromoanthraquinone, ou encore, d'après Caro, en chauffant la β -nitroalizarine avec l'acide sulfurique.

Pour l'extraire de la garance, on épouse celle-ci pulvérisée par une solution froide d'acide sulfureux; le liquide filtré, jaune, est additionné de 2 à 3 p. 100 d'acide chlorhydrique et chauffé à 60°: il se forme un précipité rouge qui est formé de purpurine impure et qui a longtemps été livré au commerce sous le nom de purpurine.

On l'épuise à 50° par l'alcool à 85 p. 100 pour dissoudre l' α -anthrapurpurine, puis par l'alcool absolu bouillant qui dissout la purpurine et la laisse cristalliser par refroidissement; le résidu insoluble renferme la pseudopurpurine qu'on peut extraire par la benzine.

On peut aussi sublimer le produit commercial; la xanthopurpurine et la pseudopurpurine sont détruites par la chaleur; la purpurine se sublime seule.

D'après de Lalande (brevets français 104146 et anglais 2841 de 1874), on dissout 1 p. d'alizarine sèche et pulvérisée dans 8 à 10 p. d'acide sulfurique à 66° et on ajoute 1/2 à 1 p. d'acide arsénique ou de bioxyde de manganèse. On chauffe lentement jusqu'à 150-160°, en s'y maintenant jusqu'à ce qu'une tôle dissoute dans un excès d'alcali offre nettement une couleur rouge. On dilue de 20 à 30 volumes d'eau, on lave à l'eau le précipité, puis on le chauffe avec de l'alun bouillant, on

filtre, on précipite par un acide, on redissout dans l'alun et on reprécipite; enfin on fait cristalliser dans l'alcool.

La purpurine se dissout légèrement dans l'eau bouillante en jaune rougeâtre sans bandes d'absorption, et en jaune dans l'éther, la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone, en montrant deux bandes, l'une en F, l'autre voisine de E entre E et D.

L'acide sulfurique la dissout avec coloration rose, et on observe entre les deux bandes précédentes une troisième dans le jaune. Elle est très soluble dans l'alcool concentré en jaune, et cristallise en petites aiguilles rouges anhydres; elle cristallise dans l'alcool dilué en longues aiguilles oranges renfermant 1 molécule d'eau. Elle fond à 253°, mais commence à se sublimer vers 150°.

Les alcalis et leurs carbonates, l'ammoniaque, la dissolvent en rouge foncé; cette solution montre deux bandes dans le vert; mais elle est à peu près insoluble dans la soude alcoolique. Ces solutions alcalines se décolorent à la lumière avec destruction de la purpurine.

Les laques de baryte et de chaux sont rouge pourpre et insolubles.

La purpurine en solution alcoolique donne avec l'acétate de cuivre un précipité jaune, et avec l'acétate de plomb un précipité violet rouge soluble dans un grand excès de réactif.

La purpurine se dissout dans la dissolution d'alun bouillante en rouge orangé avec forte fluorescence; par le refroidissement, la plus grande partie de la purpurine se sépare partie à l'état libre, partie en laque combinée à l'alumine.

L'alun précipite la solution de purpurine dans le carbonate de soude, et donne une belle laque rose soluble dans un excès d'alun.

Le borax dissout facilement la purpurine qui se précipite par addition d'un acide.

L'anhydride acétique engendre une triacetylpurpurine fondant à 198-200°.

L'iode et le phosphore rouge réduisent la purpurine en purpuroxanthine.

La purpurine chauffée à 300° en tubes scellés pendant quelques heures se réduit en quinizarine.

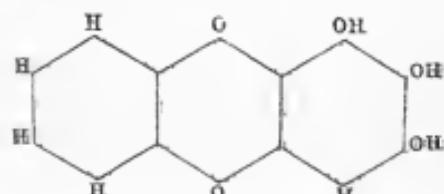
Ces deux produits régénèrent la purpurine par oxydation.

En solution dans la soude, l'iodure d'éthyle fournit la triéthylpurpurine cristallisée en prismes solubles dans l'alcool.

L'ammoniaque aqueuse sous pression donne la purpurinamide, qui par les acides se précipite en prismes violets, que l'on peut dissoudre dans l'alcool pour obtenir des cristaux mordorés; l'acide nitreux la transforme en purpuroxanthine.

ANTHRAGALLOL

Ce produit qui se fabrique industriellement sous le nom de brun d'anthracène, a pour formule



et s'obtient en chauffant à 70° un mélange d'acide gallique et benzoïque avec 20 fois son poids d'acide sulfurique, puis montant en 8 heures à 125°. On laisse refroidir, on coule dans l'eau froide et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant additionné d'acide acétique.

On peut aussi faire réagir l'anhydride phthalique sur l'acide pyrogallique en présence d'acide sulfurique, ou sur l'acide gallique avec du chlorure de zinc.

Il cristallise en aiguilles noires se sublimant vers 290° sans fondre. Il est à peine soluble dans l'eau, le sulfure de carbone et le chloroforme, assez soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique ; ces dissolutions sont brun jaune. La solution sulfurique concentrée a la couleur du caramel.

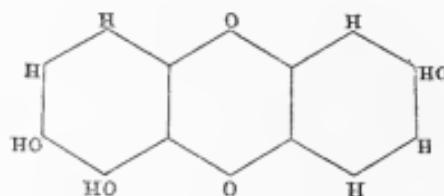
Il se dissout dans les alcalis en vert, passant au brun à l'air.

Le dérivé triacétylé fond à 171-175°.

Il teint en brun le coton et la laine mordancés au chrome.

FLAVOPURPURINE

Elle se prépare en fondant avec la soude l'acide α -anthraquinonedisulfureux, et a pour formule :



Le produit industriel renferme 70 p. 100 de flavopurpurine, et le reste est surtout formé d'acide anthraflavique. On le dissout dans la soude aqueuse ou alcoolique et on précipite par l'acétate de plomb qui donne une laque brun rouge de flavopurpurine ; celle-ci est traitée par un courant d'acide carbonique qui lui enlève la moitié de la base ; elle devient alors soluble dans l'ammoniaque.

La flavopurpurine cristallise en aiguilles jaunes fusibles au-dessus de 330° et sublimables ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante et l'éther, très soluble dans l'alcool froid et l'acide acétique cristallisables.

L'acide sulfurique concentré la dissout en violet rouge passant, au brun rouge par des traces d'acide nitreux.

Elle se dissout dans la potasse avec une couleur pourpre, plus rouge que celle de l'isopurpurine, mais plus violette que celle de la purpurine ; dans l'ammoniaque et le carbonate de soude, en orange ; elle est à peine soluble en violet rouge dans l'eau de baryte.

La laque rouge d'alumine, ou celle violette de fer, sont d'un beau ton et s'appliquent surtout par impression ; elles résistent toutes deux au ferricyanure en solution alcaline.

Par l'anhydride acétique, on obtient un mélange de diacétylflavopurpurine en lamelles jaunes, peu soluble dans l'alcool, fondant à 238° et se sublimant déjà à 125°, et de triacétylflavopurpurine plus soluble, fondant à 195° et com-

ménant à se sublimer à 150°; celle-ci est insoluble dans la potasse; on peut aussi les séparer par cristallisation dans l'acide acétique.

La flavopurpurine se trouve dans le commerce sous la forme de pâte à 20 p. 100, et sous les dénominations suivantes :

Alizarine GI ou RG (fabrique badoise).

Alizarine SDG (Höchst).

Alizarine X (Bayer).

Alizarine 5 RD (Bindschädler).

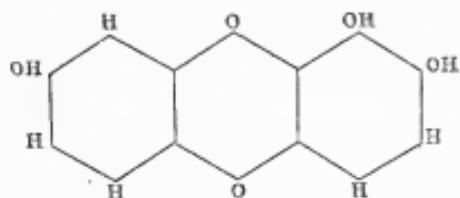
Alizarine n° 10 (C. Neuhaus).

Alizarine FA (Leverkus).

Il existe aussi certaines marques renfermant des mélanges de flavopurpurine et d'alizarine.

ISOPURPURINE

Cette couleur qui dérive de l'acide β -anthraquinonesulfureux prend aussi les noms d'anthrapurpurine ou d'acide oxyisoanthraflavique; elle a pour constitution :



Elle se trouve à peu près pure dans certaines alizarines du commerce pour rouge, par exemple, les marques SX et GD de la fabrique badoise, RX de Höchst, SX extra de Bayer, 3RF de Bindschädler, SX de C. Neuhaus, RF de Leverkus.

Elle figure mélangée à la flavopurpurine dans les marques RN, RA et RR, et en outre avec un peu d'alizarine dans les marques GF et GG de la fabrique badoise.

Elle est peu soluble dans l'eau bouillante et l'éther, très soluble dans l'alcool bouillant dont elle cristallise en aiguilles oranges, anhydres, fondant vers 330°. L'acide sulfurique concentré la dissout en brun, et en rouge violet s'il renferme de l'acide nitreux.

Elle se dissout dans la potasse en violet plus rougeâtre que l'alizarine, dans l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque en violet; elle est peu soluble dans l'alun.

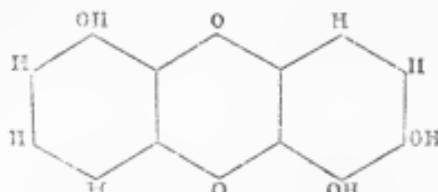
Fondue avec de la potasse, elle donne l'acide protocatéchique.

Le dérivé triacétylé fond à 220-222°.

Elle teint les tissus mordancés à l'alumine en rouge plus jaune et plus vif que celui fourni par l'alizarine, mais moins beau que celui de la purpurine; les mordants de fer donnent un violet gris et peu apprécié, qui est détruit par le ferricyanure en solution alcaline; le rouge résiste à cette action.

OXYCHRYSAZINE

Elle se forme en fondant avec les alcalis la chrysazine ou l'anthrarufine, ce qui lui donne pour formule :



Elle est soluble dans l'alcool et cristallise en petites aiguilles rougeâtres, sublimables. Le dérivé triacétylé fond à 192-193° et cristallise en aiguilles jaunes.

Les alcalis caustiques dilués la dissolvent en bleu ou violacé, en bleu bluet s'ils sont concentrés.

Elle teint les tissus mordancés en nuances intermédiaires entre l'alizarine et la purpurine.

TÉTROXYANTHRAQUINONES

Oxypurpurine. — Elle se forme par fusion de la tribromoanthraquinone avec la potasse à 240° ; elle se dissout en rouge brun dans les alcalis libres ou carbonatés et dans l'ammoniaque.

Elle se dissout à peine dans l'eau et l'alcool, mieux dans l'acide acétique, et se sublime sans fondre au-dessus de 300°. Elle teint à peine les tissus mordancés.

Anthrachrysone. — Elle se prépare en chauffant l'acide dioxybenzoïque seul ou avec 4 p. d'acide sulfurique à 140° ; elle a donc pour formule 1-3-5-7.

Elle fond à 320° et se dissout à peine dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, mieux dans l'acide acétique ; elle donne une solution rouge avec les alcalis.

Rufiopine. — Elle dérive de l'acide opianique par l'action de l'acide sulfurique.

Elle cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, la benzine, l'éther et le chloroforme, plus solubles dans l'alcool et l'acide acétique ; elle se dissout dans la potasse en rouge violacé, dans l'ammoniaque en brun rouge ; elle donne alors avec le chlorure de baryum une laque violette, avec celui de calcium une laque rouge violacé. Elle teint les tissus mordancés en nuances intermédiaires entre l'alizarine et l'acide rufigallique.

Il existe encore, d'après Noah, deux tétr oxyanthraquinones obtenues par condensation des acides gallique et méthoxybenzoïque.

HEXA OXYANTHRAQUINONE, ACIDE RUFIGALLIQUE

Robiquet l'a obtenu en chauffant l'acide gallique avec l'acide sulfurique concentré :

L'acide gallique séché à 100° est chauffé au bain-marie dans un ballon fermé

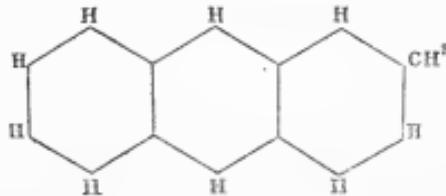
par une soupape, avec 5 p. d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'augmentation du dépôt cristallin. On laisse refroidir et on verse dans 40 parties d'eau froide. Le dépôt est lavé d'abord par décantation puis sur le filtre à l'eau chaude, tant qu'il se trouve de l'acide sulfurique dans l'eau de lavage; ensuite à l'alcool à 90°, et à l'alcool étheré. Le rendement atteint 70 p. 100.

L'acide forme de petits cristaux bruns renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation, se sublimant sans fondre à une température élevée, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, très solubles dans l'acétone. Il se dissout en bleu dans les alcalis, en rouge dans l'acide sulfurique dont il est précipité par l'addition d'eau.

Sa solution potassique chauffée à 140° avec l'iode d'éthyle donne un éther tétréhylique fusible à 180° ou un éther hexéhylique fusible à 140°.

MÉTHYLANTHRACÈNE

Il existe en certaine proportion dans l'anthracène brut; sa constitution paraît être :



Il cristallise en lamelles jaunes à fluorescence verte, fusibles à 203°, très solubles dans la benzine et le sulfure de carbone, peu solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique; il bout au-dessus de 360°.

Oxydé par l'acide chromique, il fournit 76 p. 100 d'acide anthraquinone carbonique, 12 p. 100 de méthylantraquinone et 12 p. 100 d'anthraquinone ordinaire.

La méthylantraquinone forme des lamelles jaunes fusibles à 162°, presque insolubles dans la benzine et l'acide acétique, solubles dans l'alcool bouillant et l'éther.

La méthylalizarine fond à 250° et se sublime au-dessus de 200° en aiguilles rouges; elle ressemble tout à fait à l'alizarine.

Son isomère, l'acide chrysophanique, s'extrait de la rhubarbe, en même temps que l'émodine, qui est une trioxyméthylantraquinone.

L'acide anthraquinonecarbonique cristallise en aiguilles jaunes fondant à 282°, très solubles dans l'acétone, peu solubles dans les autres dissolvants. Il fournit des sels alcalins solubles et précipités par un excès d'alcali; les sels de chaux et de baryte sont assez solubles.

L'acide alizarinecarbonique cristallise en petites aiguilles fusibles à 305°; chauffé brusquement, il donne de l'alizarine. La laque d'alumine est rouge, celle de plomb est violette.

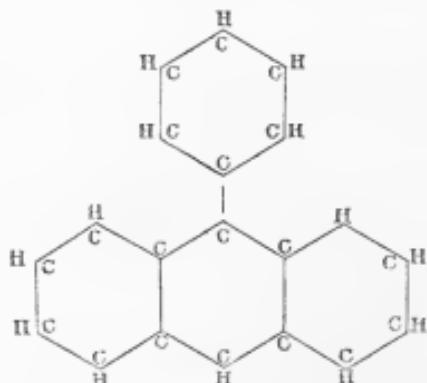
L'acide purpurinecarbonique ou pseudopurpurine existe dans la garance, et la laque de garance du commerce est surtout formée de sa combinaison avec l'alumine. On l'extrait de la purpurine brute en épousant celle-ci par l'alcool tiède,

dissolvant le résidu dans le carbonate de soude froid, filtrant et précipitant par l'acide sulfurique étendu ; le précipité qui renferme encore de la purpurine, est épuisé à froid par de petites quantités d'alcool jusqu'à ce que celui-ci ne prenne plus qu'une coloration rose ; on sèche le résidu et on le fait cristalliser dans la benzine bouillante.

À 160°, il se décompose en purpurine et acide carbonique.

PHÉNYLANTHRAZÈNE

Nous en dirons quelques mots parce qu'il constitue le carburc fondamental des phtalidines. On l'obtient en chauffant la céruléine avec la poudre de zinc. Il a pour formule :



Il cristallise en lamelles fusibles à 152-153°, très solubles dans l'alcool, surtout chaud, l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone ; ces solutions ont une fluorescence bleue.

ALIZARINE

La fabrication de l'alizarine comprend 4 opérations :

- 1° Purification de l'anthracène brut;
- 2° Préparation de l'anthraquinone;
- 3° Préparation des acides sulfoconjugués de l'anthraquinone;
- 4° Transformation de ces acides sulfoconjugués en alizarine.

Purification de l'Anthracène. — Les anthracènes du commerce contiennent de 23 à 33 p. cent d'hydrocarbure pur, suivant le nombre de pressions subies par le produit brut et suivant la saison, les plus riches étant obtenus en été. Ces carbures seraient assez riches pour pouvoir être employés directement, mais certains fabricants préfèrent employer l'anthracène pur qui donne proportionnellement un rendement plus considérable et une alizarine beaucoup plus belle. Les procédés employés peuvent être classés en deux catégories : 1° procédés par voie humide; 2° procédé par voie sèche ou par sublimation. Cette classification n'a d'ailleurs rien d'absolu, puisque le plus souvent les deux procédés sont employés simultanément.

Purification par voie humide. — Les procédés employés reposent tous sur la faible solubilité de l'anthracène dans certains dissolvants. La benzine, le sulfure de carbone et l'alcool employés au début furent rapidement abandonnés. D'après M. Gessert, 100 p. d'alcool dissolvant 0 p. 6 d'anthracène, 100 p. de benzine 0,976, 100 de sulfure de carbone 1,7, et 100 de ligroïne (bouillant de 90 à 100°) dissolvent 0,215 d'anthracène.

Aujourd'hui, on emploie plus généralement les huiles légères de pétrole ou l'huile de naphte. L'anthracène pulvérisé est traité à chaud par ces dissolvants, ou épuisé par déplacement. La naphtaline, le phénol et les hydrocarbures lourds, tels que le chrysène, le fluoranthrène, le phénanthrène, etc., etc., sont dissous. Le résidu insoluble imbibé du dissolvant est turbiné et chauffé dans une chaudière jusqu'à fusion de l'anthracène. On peut obtenir ainsi une masse verdâtre ressemblant à la paraffine et contenant 50 p. cent d'anthracène pur, dont le point de fusion est compris entre 205 et 208°.

Un autre procédé dû à M. Caspers consiste à laver l'anthracène brut avec de la ligroïne, puis avec de l'alcool méthylique; le produit purifié est pressé et séché.

Purification par voie sèche. — Ce procédé n'est généralement employé que pour séparer, d'une façon complète, l'anthracène des liquides employés à sa purification et surtout pour l'obtenir à l'état finement divisé. A cet effet, on introduit 200^{kg} d'anthracène raffiné sec dans une chaudière en fonte chauffée à feu nu. Lorsqu'il est complètement fondu, on fait arriver un courant de vapeur d'eau surchauffée à 220 ou 230° à la surface du produit en fusion qui entraîne l'anthracène et se dégage par un tuyau où elle rencontre un jet d'eau froide, qui la condense et précipite l'hydrocarbure. Le résidu de la distillation est vert et peut être travaillé pour extraire le chrysène.

Lorsque ce procédé est employé à la purification proprement dite de l'anthracène brut, on le place par conches de quelques centimètres d'épaisseur sur le fond d'appareils de forme plate, en tôle, offrant une grande surface de chauffe, et qui peuvent être portés à 200°.

Ces caisses sont munies à leur partie supérieure d'un gros tube de dégagement qui communique avec de grandes chambres bien closes, dans lesquelles on fait arriver une pluie d'eau froide. Un conduit de vapeur aplati, percé à son extrémité d'un grand nombre d'ouvertures, est placé au-dessus et près de la couche d'anthracène; il sert à faire arriver un courant de vapeur d'eau surchauffée qui amène très rapidement la sublimation.

L'anthracène condensé est humide; on le fait égoutter puis on le broie sous des meules spéciales qui le transforment en pâte très fine. Une opération bien conduite ne doit pas donner plus de 2 ou 3 p. 100 de perte; on peut éléver la richesse de l'anthracène de 50 à 65 p. cent.

M. Perret a imaginé de chauffer l'anthracène brut à 230° et d'entrainer les vapeurs par un courant d'air ou mieux d'acide carbonique, dans des chambres où elles se condensent à l'état sec.

Brevet allemand 42053, du 15 avril 1887, à la FABRIQUE CHIMIQUE DE HAMBOURG.
— Procédé de purification de l'anthracène brut.

L'anthracène est traité par 1 1/2 à 2 p. de bases pyridiques ou quinoléiques, ou

par l'aniline, ces dernières mélangées de leur volume de benzine; les impuretés sont dissoutes.

Par exemple, un anthracène à 33 p. 100, traité par 1 3/4 p. de bases pyridiques a fourni un anthracène à 82,5 p. 100; à 80 p. 100 avec 2 p. d'un mélange par moitié de benzine et de bases pyridiques, enfin à 75 p. 100 avec 2 p. d'un mélange par moitié d'aniline et de benzine.

Brevet allemand 38417, du 19 janvier 1886, à REMY ET ERHARDT. — Procédé pour obtenir l'anthracène à haut titre par les mélanges renfermant de l'anthracène (périmé).

On fait dissoudre 2 p. d'anthracène brut dans 3 p. d'acide oléique chauffé à 110-120°; par le refroidissement l'anthracène cristallise; l'acide oléique chargé des impuretés est enlevé par essorage et pression. Les gâteaux d'anthracène sont débarrassés de l'acide restant par un traitement aux alcalis ou par des lavages au pétrole.

Purification à la potasse. — Ce procédé est spécialement applicable à la fabrication par le procédé Perkin, en passant par le dichloranthracène. On distille 200^{kg} d'anthracène déjà purifié par l'un des procédés précédents, mais tenant encore du carbazol, avec 60^{kg} de potasse d'Amérique et 12^{kg} de chaux dans des cornues à gaz; le produit distillé renferme à peu près sans perte tout l'anthracène et le phénanthrène mis en œuvre; un traitement au sulfure de carbone et une cristallisation dans la benzine donnent l'anthracène pur avec sa fluorescence bleue.

D'après Auerbach cette opération serait coûteuse et la perte de produit serait plus grande que ne l'affirme Perkin; cette méthode a surtout pour but de détruire les combinaisons particulières peu solubles et non étudiées que le carbazol contracte avec le phénanthrène.

Ajoutons encore que Cyrus-M. Warren a breveté en Allemagne (n° 42953 du 16 juillet 1880) l'addition aux brais d'huiles paraffineuses de pétrole et la distillation pour en retirer l'anthracène.

PRÉPARATION DE L'ANTHRAQUINONE

De tous les procédés préconisés pour la transformation de l'anthracène en anthraquinone, le seul encore en usage est celui de MM. Grache et Liebermann qui consiste à employer, comme agent oxydant, le bichromate de potasse en présence d'acide sulfurique.

Nous citerons cependant le procédé à l'acide nitrique et celui aux peroxydes.

Le premier de ces deux procédés fut breveté à la suite des travaux de M. Anderson qui obtint de l'anthraquinone en faisant bouillir plusieurs jours l'anthracène avec l'acide nitrique. Une partie d'anthracène était dissoute dans 10 p. d'acide acétique, dans de grandes cornues en verre, chauffées au bain de sable à 110 ou 120°, et la solution additionnée d'acide nitrique marquant 1,3 au densimètre, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'acide nitrique ne produise plus d'effervescence. L'acide acétique était régénéré par distillation et l'anthraquinone formée était lavée et pressée.

La réaction se produisant trop lentement et d'une façon fort incomplète, on chercha à employer l'acide azotique en présence de bichromate de potasse. M. Nienhaus (*Moniteur scientifique*, 1874) indiqua le procédé suivant :

On mélange 100 p. d'anthracène avec 25 p. de bichromate de potasse pulvérisé, on ajoute peu à peu 12 p. d'acide nitrique d'une densité de 1,30. On obtient ainsi une masse molle qui, mise pendant quelques instants en contact avec de l'acide sulfurique fumant, devient granuleuse comme l'anthraquinone ordinaire. Dans ce cas l'oxydation est plutôt obtenue par l'acide chromique que par l'acide nitrique; ce n'est en somme qu'une modification du procédé Graebe et Liebermann.

Dans ces réactions, outre l'anthraquinone formée, il se produit toujours une certaine quantité de dérivés mononitrés et dinitrés. C'est à la formation de ces dérivés nitrés que peut être attribué le peu de succès de ce procédé, malgré les rendements et la pureté des produits obtenus, l'insolubilité des nitroanthraquinones donnant lieu à trop de difficultés pratiques.

Quant à la méthode qui consistait à distiller 1 p. d'anthraquinone avec 4 p. de oxyde de manganèse sur un feu très doux, nous n'en parlons que pour signaler la faiblesse des rendements.

Procédé Graebe et Liebermann. — Au début on dissolvait l'anthracène dans de l'acide acétique concentré et bouillant que l'on additionnait de 2 p. de bichromate de potasse et de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour former du sulfate de potasse et de l'acétate de chrome ou du sulfate de potasse et du sulfate de chrome. On diminua peu à peu la proportion d'acide acétique, puis on arriva à le supprimer complètement et à le remplacer par l'acide sulfurique. La préparation de l'anthraquinone a lieu de la manière suivante : Dans une cuve en bois doublée de plomb, pouvant contenir 3.600^{lit}, on dissout 400^{kg} de bichromate de potasse dans 4.600^{lit} d'eau. Cette cuve est munie d'un agitateur et chauffée par un courant de vapeur d'eau. Quand la masse est portée à l'ébullition, on ajoute peu à peu 100^{kg} d'anthracène sublimé, moulu et tamisé, en agitant constamment. Quand le tout est bien mélangé, on arrête la vapeur et on fait couler 141^{kg} d'acide sulfurique à 66° B., préalablement étendu à 54° B. La chaleur dégagée par la réaction suffit à maintenir l'ébullition du mélange. L'introduction de l'acide demande environ 12 heures. La réaction est terminée en maintenant l'ébullition quelque temps au moyen du courant de vapeur d'eau.

Il est préférable, avant de commencer l'oxydation, de faire des essais en petit avec des proportions différentes de bichromate de potasse afin de déterminer la quantité strictement nécessaire pour oxyder l'anthracène.

Ces essais ont d'autant plus d'importance que l'anthracène est moins pur. En effet, les carbures employés ne sont presque jamais purs ; leur teneur en hydrocarbure dépasse rarement 60 à 80 p. 100, de sorte que si on n'a pas soin d'oxyder presque exclusivement l'anthracène, les autres carbures donnent dans les opérations ultérieures des produits charbonneux qui viennent souiller l'alizarine.

Chez MM. Binschaedler et Busch, fabricants de matières colorantes, à Bâle, pour un anthracène contenant 52 p. 100 de produit pur on emploie 96 p. 100 de bichromate de potasse et 136 d'acide sulfurique. La réaction s'effectue dans des cuves de 6.000^{lit} dans lesquelles on met 200^{kg} d'anthracène sublimé, 3.000^{lit} d'eau que l'on porte à l'ébullition, puis 192^{kg} de bichromate de potasse. On fait couler 272^{kg} d'acide sulfurique à 66° B. dilué à 30 B., assez lentement pour que la

réaction dure 8 à 10 heures. On s'assure que cette réaction est complète et que le bichromate a été réduit en traitant une portion de la liqueur par un lait de chaux.

L'anthraquinone est séparée par filtration, elle est ensuite turbinée, lavée et séchée. Elle se présente sous forme de poudre rouge jaunâtre. Quand l'opération a été bien conduite, le rendement est d'environ 420 à 415% pour 100g d'anthracène.

Purification de l'anthraquinone. — L'anthraquinone n'est pas attaquée par l'acide sulfurique concentré, même à 80° ou 100°. On utilise cette propriété pour sa purification. On verse 600g d'acide sulfurique à 66 B. dans une chaudière en fonte émaillée munie d'un agitateur mécanique et autour de laquelle on peut faire circuler un courant de vapeur d'eau. L'acide sulfurique est porté à 80°, puis additionné de 220g d'anthraquinone brute que l'on ajoute par petites portions. L'agitateur est mis en marche et la température, qui a été élevée graduellement jusqu'à 100°, est maintenue jusqu'à dissolution complète de l'anthraquinone. La réaction peut être considérée comme terminée quand une prise d'essai versée dans l'eau, donne un précipité blanc. La masse contenue dans la chaudière est versée sur des plaques de plomb à bords relevés sur lesquelles elle est abandonnée jusqu'à refroidissement complet. On obtient une masse cristalline qui est traitée par vingt fois son poids d'eau bouillante. L'anthraquinone complètement précipitée est recueillie sur un filtre-presse, pressée et séchée. Elle doit être grise, presque blanche. Il arrive parfois, quand l'oxydation a été poussée trop loin, qu'elle est colorée en noir. Les eaux mères filtrées contiennent tous les carbures accompagnant l'anthracène à l'état d'acides sulfoconjugués, leur couleur doit être brun foncé; si elles sont troubles et noires, c'est un signe que l'oxydation de l'anthracène a été poussée trop loin.

Une opération bien conduite donne, comme rendement, environ 420% d'anthraquinone gris clair, à structure cristalline, contenant 90 p. 100 de produit pur. On achève généralement la purification en la sublimant dans des appareils semblables à ceux employés pour l'anthracène, ou en la lavant avec une solution diluée de carbonate de soude. Le premier procédé peut donner des anthraquinones à 98 p. 100, tandis qu'avec le second, on ne dépasse guère 93 à 96 p. 100.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS SULFOCONJUGUÉS DE L'ANTHRAQUINONE

Préparation des dérivés sulfoconjugués de l'anthraquinone. — Au début, Graebe et Liebermann transformaient l'anthraquinone en alizarine sans la sulfoconjuguier. Elle était simplement transformée en dérivés chlorés ou bromés, qui, soumis à l'action des alcalis, échangeaient leurs atomes de chlore ou de brome contre deux oxydryles, d'après la réaction suivante :



Le procédé suivant, décrit à la fois par Graebe et Liebermann, Caro et Perkin, fut breveté par ce dernier en 1869, en Angleterre, où il fut employé pendant quelque temps. Au lieu de passer par l'anthraquinone, on préparait l'acide

anthraquinosulfureux en traitant l'anthracène par le chlore ou le brome. Pour obtenir l'anthracène dichloré, on étend de l'anthracène en couches minces dans des caisses où l'on fait passer un courant de chlore pendant 24 heures ou bien on mélange 1 p. d'anthracène avec 4 à 5 p. de benzine dans laquelle on fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que tout soit transformé en une masse cristalline.

L'anthracène dichloré était soumis à l'action de l'acide sulfurique seul ou en présence d'un corps oxydant. A cet effet, on chauffait 1 p. du carbure dichloré avec 4 à 5 p. d'acide sulfurique à 130 ou 150°, jusqu'à ce que le produit se dissolve entièrement dans l'eau. L'acide anthracène disulfureux était additionné de 3 à 4 p. d'eau, d'un grand excès de bioxyde de manganèse et porté à l'ébullition jusqu'à ce qu'une prise d'essai diluée avec de l'eau ne présente plus trace de fluorescence.

En 1876 M. Charles Girard proposa de fabriquer les acides sulfoconjugués en général, avec le bisulfate de soude anhydre seul ou associé à l'acide sulfurique ordinaire, en chauffant, par exemple, sous pression, 40% d'anthraquinone, 12% de bisulfate de soude anhydre et 40% d'acide sulfurique à 66° B., entre 260 et 270° pendant 5 à 6 heures.

Le seul procédé employé aujourd'hui est celui qui consiste à transformer l'anthraquinone en acide sulfoconjugué par l'acide sulfurique aussi concentré que possible. Les premiers essais de sulfoconjugaison faits avec de l'acide sulfurique à 66° donnèrent des rendements dérisoires par suite de la température élevée à laquelle on était obligé de porter le mélange. Une partie de l'anthraquinone se trouvait détruite et les produits secondaires formés pendant la réaction venaient souiller l'alizarine. Avec l'acide sulfurique de Nordhausen, à 10 p. 100 d'anhydride, la température devant être eucore de 270°, amenait la décomposition d'une partie de l'anthraquinone.

Vers 1873, Koch proposa l'acide sulfurique anhydre qui donna d'excellents résultats, mais le prix élevé de cet acide empêcha son emploi. Aujourd'hui on trouve couramment de l'acide de Nordhausen contenant 45 à 50 p. 100 d'anhydride et qui est une véritable dissolution de ce dernier dans l'acide à 66°; quelques maisons fabriquent même de l'acide sulfurique anhydre en transformant l'acide à 66° par le procédé Winckler (*Moniteur scientifique*, 1878, page 912); mais le premier est généralement employé; il permet d'obtenir à volonté l'acide anthraquinoniosulfureux ou disulfureux à condition que l'anthraquinone employée soit très pure.

La sulfoconjugaison cst une des opérations les plus importantes et surtout la plus délicate de la fabrication de l'alizarine. Elle s'effectue dans des vases en fonte émaillée et munis d'un agitateur. Pour obtenir l'acide anthraquinono-nono-sulfureux donnant par suite de l'alizarine bleue ou alizarine pure, on mélange 100% d'anthraquinone et 100% d'acide à 45 p. 100. La chaudière étant chauffée au bain d'huile, est portée graduellement à 160°, température à laquelle elle est maintenue une heure. La plus grande partie de l'anthraquinone est sulfoconjuguée, une partie même est transformée en acide disulfureux. On ne peut éviter cet inconvenienc sans risquer de laisser une trop grande proportion de quinone non attaquée. Une opération bien conduite doit donner 60 p. 100 d'acide mono-

sulfureux, 20 p. 400 d'acide disulfureux et 20 p. 100 d'anthraquinone non attaquée.

Le contenu de la chaudière est ensuite versé dans l'eau bouillante, que l'on continue de maintenir à l'ébullition pendant un certain temps. L'anthraquinone non attaquée se précipite, elle forme parfois le quart de la quinone employée. On la sépare dans un filtre-presse, ou la lave et on la séche pour la faire rentrer dans la fabrication. La liqueur filtrée contient les deux acides sulfonés. Pour les séparer, il est inutile de traiter la masse par la chaux. Il suffit de saturer la liqueur bouillante avec de la soude caustique; par refroidissement, l'anthraquinone monosulfite de soude cristallise en paillettes blanches naîtrees. Une légère concentration donne la totalité de ce sel. Il suffit ensuite d'amener les eaux mères à marquer 30° B. pour séparer l'anthraquinodisulfite de soude du sulfate de soude qui cristallise. Les eaux mères sont enfin évaporées à sec, et le disulfite obtenu, contenant encore du sulfate, sert à fabriquer l'alizarine marque jaune.

Pour l'obtention de l'alizarine marque jaune, on emploie les quantités ci-dessus, mais on maintient la température de 160-170° jusqu'à ce qu'une dissolution aqueuse du mélange ne précipite plus par le carbonate de soude. Il vaut mieux pour être certain de n'avoir que de l'acide anthraquinodisulfureux, former d'abord le dérivé monosulfoné conjugué, ajouter de l'acide et chauffer pour obtenir le dérivé disulfoné conjugué. Quel que soit le procédé employé, le produit est versé dans une cuve doublée de plomb et traité par 30 fois son poids d'eau bouillante. Dès que la dissolution est complète, on ajoute un lait de chaux pour neutraliser l'acide sulfurique libre et former, avec les anthraquinonesulfites, des sels calciques solubles. On sépare le sulfate de chaux à l'aide d'un filtre-presse. On le lave et on réunit les eaux de lavage aux eaux mères, ou on les emploie pour dissoudre de nouvelles quantités d'acides sulfonéconjugués. La solution mère est traitée par le carbonate de soude pour précipiter la chaux, filtrée et évaporée à sec. Le produit sec est fondu avec de la soude.

Transformation de l'acide sulfoconjugué en alizarine. — L'acide anthraquinone sulfureux est transformé en alizarine par fusion avec la potasse ou la soude. Cette fusion, faite au début en vases ouverts à 280° jusqu'à ce que la pâte ait pris une couleur violet bleu foncé, présentait de nombreuses difficultés. Le mélange devenait tellement épais qu'on ne pouvait plus guère l'agiter. De là, grande irrégularité dans la cuite, et certaines parties trop chauffées se trouvaient décomposées, tandis que d'autres n'étaient pas transformées. Aussi l'alizarine était-elle très impure et contenait de l'anthraquinone non attaquée, de l'oxyanthraquinone, etc. La cuite au bain d'huile donna des résultats bien supérieurs; l'appareil consistait en deux cylindres en fonte peu larges, mais très longs, placés l'un dans l'autre. L'espace compris entre les deux était rempli d'huile, le cylindre intérieur, fermé par une porte, était muni d'un agitateur et l'appareil chargé, chauffé jusqu'à ce que la masse atteigne 200°. Cette température était maintenue jusqu'à ce que l'anthraquinone ait entièrement disparu. La régularité de la cuite diminua en partie les inconvénients cités plus haut, sans pourtant les faire disparaître entièrement. Il arrivait parfois que la masse devenait tellement épaisse que l'agitation devenait impossible. L'opération était alors interrompue, la masse étendue sur des plaques de tôle par couches d'environ

5 centimètres et la cuite terminée dans un four à moufle spécial, chauffé à 170°.

Ce n'est que vers 1873, lorsque Koch essaya d'opérer la fusion sous pression, que cette opération devint réellement pratique. M. Ch. Girard avait d'ailleurs indiqué l'emploi des autoclaves pour la préparation des phénols et de l'alizarine au moyen des sels sulfonés dans un pli cacheté déposé à la Société industrielle de Mulhouse, le 19 mars 1869, et ouvert le 31 janvier 1872. Il proposait de chauffer à la pression ordinaire le sel avec un excès d'alcali vers 180 ou 200°, puis de fermer l'autoclave dès que la masse commence à se boursoufler et de terminer l'opération sous pression.

Procédé industriel. — L'appareil employé est un autoclave en fer forgé, capable de résister à une pression de 15 à 20 atmosphères, d'environ 4 mètres 20 de longueur et de 1",50 de diamètre. Sa forme rappelle celle d'une chaudière à vapeur. Cet appareil, qui peut contenir une tonne de sel sodique, est chauffé à l'air chaud fourni par un foyer placé au-dessous, et muni d'un agitateur puissant dont les paleilles atteignent presque le fond du vase pour empêcher toute adhérence. Une soupape de sûreté est ménagée sur le côté, ainsi qu'une conduite de vapeur qui sert vers la fin de l'opération. Un thermomètre sert à suivre la marche de la température.

On introduit dans l'autoclave 1.230^{kg} de sel de soude de l'acide monosulfococonjugué, 3.400^{kg} de soude caustique blanche à 70 p. 100, 170^{kg} de chlorate de potasse et la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le mélange. Le chlorate de potasse sert à prévenir la formation d'anthraquinone par réduction de l'alizarine au moyen de l'hydrogène provenant de l'action de la soude sur la monoxyanthraquinone déjà formée. Cet agent oxydant était le nitrate de potasse tant que la fusion fut effectuée en vase ouvert; il fut abandonné à cause de la formation d'ammoniaque qui donnait lieu à des pressions trop considérables. Le mélange terminé, on ferme l'appareil, on met l'agitateur en mouvement et on élève la température à 170°. Cette température est maintenue 3 jours et 3 nuits entre 170 et 190°, c'est à peu près le temps nécessaire pour transformer la quinone en alizarine. On suit d'ailleurs la marche de l'opération en prenant une tête de temps en temps. La première peut n'être prise qu'au bout de 48 heures; on la traite par un lait de chaux bouillant et on filtre: l'oxyanthraquinone se dissout et peut être précipitée par un acide, tandis que l'alizarine reste insoluble. La réaction sera donc terminée lorsque la liqueur calcique filtrée ne précipitera plus sensiblement par l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on s'est ainsi assuré de la transformation complète de l'anthraquinone en alizarine, on fait arriver de la vapeur surchauffée et on vide l'appareil grâce à la pression exercée en faisant sortir le mélange par un tuyau plongeant au fond du vase; la pression de l'appareil, seule, est parfois suffisante pour faire la vidange.

On recueille le produit dans une cuve en bois doublée de plomb, contenant de l'eau bouillante; on continue l'ébullition quelque temps; on filtre, et on ajoute à la dissolution limpide étendue à 10° B., une quantité d'acide sulfurique ou chlorhydrique suffisante pour précipiter la totalité de l'alizarine. Le précipité, qui possède une belle couleur jaune, est exprimé dans des filtres-presses et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage s'écoulent complètement neutres. La masse

pâteuse est introduite dans des tambours en cuivre, mobiles autour de leur axe et contenant un certain nombre de gobilles en pierre ou en cuivre. Par rotation de l'appareil, l'alizarine est finement divisée dans l'eau, et la pâte obtenue titre de 10 à 20 p. 100. Quelques fabricants ajoutent de la glycérine à la pâte pour l'empêcher de se déposer aussi facilement.

On peut aussi diluer la masse fondu à 20° B. seulement, et précipiter l'alizarine à chaud par le chlorure de calcium à l'état de laque calcaire ; l'eau mère est alors employée à précipiter le chrome des liquides d'oxydation.

Ce procédé est surtout avantageux quand on emploie les acides sulfoconjugués bruts ; on dilue alors la liqueur à 12° B. et on précipite l'alizarine pur à l'état de laque, en arrêtant l'addition de chlorure de calcium lorsqu'une goutte, sur du papier-filtre, donne une tache rouge pur : on filtre ; la laque traitée par l'acide chlorhydrique donne une alizarine violette extra ; dans le liquide on précipite l'isopurpurine avec un peu de flavopurpurine.

Pour diminuer les frais de transport, on a souvent essayé de dessécher la pâte, mais les essais tentés jusqu'à présent ont fort mal réussi. Il paraît qu'à l'état de pâte, l'alizarine se trouve dans un état d'hydratation spécial qui la rend facilement soluble, et qu'elle perd cette propriété et devient en partie insoluble dès qu'elle est desséchée. Signalons les brevets allemands 36289, du 2 décembre 1885, à Lothar Heffler (acétate de soude et sels solubles) et 38454, du 7 février 1886 à C. Leverkus (addition de glycérine).

Régénération du chrome. — Les solutions provenant de l'oxydation de l'anthracène contiennent la totalité du chrome à l'état de sulfate de chrome. Pour régénérer l'acide-chromique deux procédés sont employés :

1^o On neutralise l'acide libre par la chaux et on sépare le sulfate de chaux par filtration. La solution filtrée est alors additionnée d'un excès de lait de chaux qui précipite un mélange de sulfate de chaux et d'oxyde de chrome. Ce mélange est filtré, séché et calciné dans des fours ; le chrome se transforme en chromate de chaux.

Le chromate de chaux peut être employé directement dans la fabrication ou transformé en chromate de potasse ou de soude par un carbonate alcalin.

Filsinger trouve préférable de précipiter l'hydrate d'oxyde de chrome par du carbonate de magnésie naturel finement pulvérisé, mélanger l'oxyde de chrome précipité avec un lait de chaux et calciner le mélange comme précédemment ;

2^o Les solutions renfermant le sulfate de chrome sont évaporées à siccité, et le résidu sec finement pulvérisé est fondu avec un excès de chlorure de sodium. La masse traitée par l'eau bouillante laisse, comme résidu, de l'oxyde de chrome que l'on fond avec du salpêtre. Le produit de la fusion est repris par l'eau ; il doit être exempt de produits nitrés. La solution de chromate est employée directement après titrage de l'acide chromique pour oxyder l'anthracène.

Essai de la pâte d'alizarine. — On rend la pâte homogène et on en pèse une certaine quantité qu'on dessèche à 105° dans l'étuve à air, jusqu'à poids constant. Un lavage insuffisant se décèle par un anneau salin au-dessus de la couleur desséchée. On incinère ensuite ; le poids des cendres ne doit pas dépasser 1 pour 100, elles doivent être exemptes de fer et de chaux. On pratique en outre un essai de teinture.

Addition. — Un brevet allemand, 12938, du 11 août 1880, à A. Domeier et C.-J. Marzell, indique de précipiter l'alizarine de la masse fondue par l'acide sulfureux; la liqueur filtrée et diluée est précipitée par la chaux, baryte ou strontiane; on évapore la lessive de soude qui reste, et le précipité sert à régénérer l'acide sulfureux au moyen des eaux acides de l'anthraquinone.

ALIZARINE A REFLET JAUNE

On l'obtient en faisant fondre par exemple 900^{kg} du sel de soude disulfure conjugué brut avec 144^{kg} de chlorate de potasse, 2.400^{kg} de soude caustique et 6.500 litres d'eau, portés à 170° en 24 heures et maintenus à ce degré pendant 48 heures; on traite comme l'alizarine.

La flavopurpurine se prépare avec 200^{kg} de sel α , 36^{kg} de chlorate de potasse, 440^{kg} de soude caustique et 900 litres d'eau chauffée à 170-180° sous 5 à 6 atmosphères de pression pendant 25 à 26 heures. Ce produit renferme 70 p. 100 de flavopurpurine; nous avons plus haut indiqué le moyen de le purifier.

ISOPURPURINE

L'isopurpurine se prépare exactement comme l'alizarine, avec le β -anthraquinonedisulfite de soude, 200^{kg} par exemple, 40^{kg} de chlorate de potasse, 700^{kg} de soude caustique et 1.200 litres d'eau.

NITROALIZARINES

L' α -nitroalizarine, dont la constitution correspond à celle de la purpurine, est le produit principal de l'action de l'acide nitrique sur la diacétylalizarine. Elle est moins soluble que le dérivé β dans l'alcool et l'acide acétique et cristallise en aiguilles fusibles à 194-196°. Elle se dissout en rouge dans la potasse et après quelque temps laisse déposer des aiguilles bleu violacé de la combinaison potassique; cette solution montre deux bandes d'absorption comme celle d'alizarine, mais plus déplacées vers le rouge. Elle se dissout dans l'ammoniaque et dans le carbonate de soude avec une nuance plus violette que dans la potasse. Les sels de baryte donnent une laque violet bleu, les sels de chaux une laque violet rouge; les sels de plomb en solution alcoolique une liqueur rouge sang dont se dépose une laque rouge; la laque d'alumine est orange, celle de fer violet foncé. L'acide sulfurique concentré donne une coloration orange, et à chaud il se forme de la purpurine. L' α -nitroalizarine teint en jaune d'or la soie non mordancée. Les agents réducteurs la transforment en α -amidoalizarine qui cristallise dans l'alcool en aiguilles brunes mordorées et teint en rouge violacé la soie non mordancée.

L'orangé d'alizarine ou β -nitroalizarine se prépare en faisant agir directement l'acide nitrique ou les vapeurs nitreuses sur l'alizarine. Sa découverte est due à Rosenstiehl.

D'après Caro, on dissout 1 p. d'alizarine dans 20 p. de nitrobenzine et on y fait passer un courant d'acide azoteux jusqu'à refus; ou bien on met en sus-

pension 40 p. d'alizarine finement divisée dans 100 p. d'acide acétique, et on ajoute peu à peu 7 p. d'acide nitrique à 42° R. La masse s'échauffe un peu et se transforme en une bouillie jaune d'aiguilles cristallines, qu'on filtre, qu'on lave et qu'on dissout à chaud dans la potasse faible ; par refroidissement, ou de préférence par addition d'un excès de potasse, on obtient un précipité pourpre foncé de combinaison potassique de la nitroalizarine, tandis que l'alizarine reste dissoute ; on le lave avec la potasse faible et on le décompose par l'acide chlorhydrique.

D'après Bindschädler on fait passer l'acide azoteux dans une bouillie d'alizarine et de ligroïne jusqu'à ce qu'une tâche se dissolve en rouge orange pur dans la potasse ; on filtre, on soumet à la presse et on purifie par redissolution dans un alcali et précipitation par un acide.

Enfin le procédé de Rosenstiehl et de Caro, le premier appliqué dans l'industrie, consiste à exposer l'alizarine en couche mince à l'action des vapeurs nitreuses, jusqu'à ce qu'une tâche se dissolve en rouge ponceau et non en violet dans la potasse.

La β -nitroalizarine a une constitution correspondant à l'anthragallol, c'est-à-dire le groupe nitré en 3, les oxydryles étant en 1 et 2. Elle cristallise en aiguilles oranges brillantes, ou parfois en lamelles, fusibles à 244°, se sublimant avec décomposition partielle. Les solutions alcalines sont rouge carmin et montrent deux bandes d'absorption plus étroites et plus rapprochées du rouge que celles de l'alizarine ; un excès d'alcali à froid précipite ces combinaisons. Elle se dissout dans le carbonate de soude et l'ammoniaque dilués (non concentrés) en rouge. Les laques de chaux et de baryte sont rouge brun, celle d'alumine orange, celle de fer violet rouge terne, celle de chrome brun cachou, celles de plomb et de cuivre rouges. L'acide sulfurique dissout la nitroalizarine en jaune d'or.

L'anhydride acétique fournit un dérivé diacétylé qu'on peut faire cristalliser dans la benzinc ou l'acide acétique et qui fond à 218° ; il est insoluble dans le carbonate de soude.

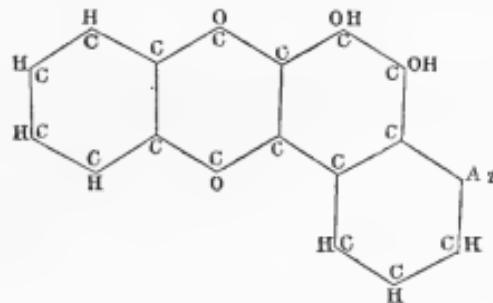
Par réduction, et principalement au moyen de sulfhydrate d'ammoniaque, il engendre l'amidoalizarine, peu soluble dans l'alcool et cristallisant dans l'acide acétique en prismes rouge foncé à reflets métalliques, fondant au-dessus de 300°, sublimables en se décomposant. L'acide sulfurique la dissout en jaune foncé ; l'acide chlorhydrique produit un sel jaune décomposé par l'eau ; la potasse la dissout en bleu, le carbonate de soude et l'ammoniaque en rouge brun. Elle teint les mordants d'alumine en rouge terne, ceux de fer en gris. Elle constitue principalement le marron d'alizarine de la fabrique badoise.

BLEU D'ALIZARINE

Bien que la place de ce composé soit avec les quinoléines, nous l'étudions ici. Il a été obtenu par M. Prudhomme en 1877, par l'action de l'acide sulfurique et de la glycérine sur la nitroalizarine ; les proportions sont de 1 p. de nitroalizarine sèche, 5 p. de glycérine et 5 p. d'acide sulfurique concentré, ou d'après Auerbach de 2 p. de nitroalizarine, 3 p. de glycérine et 10 p. d'acide sulfurique.

Prudhomme indique comme température de la réaction 200°, mais d'après Schulze 100° suffiraient déjà, et dans la pratique on ne doit pas dépasser 150°. On traite ensuite par l'eau chaude et on récolte le sulfate de la base colorée, qui par lavage perd l'acide et laisse la base du bleu, qu'on met en pâte pour le commerce.

Celui-ci a pour formule $C^{17}H^7AzO^2(OH)^2$ et la constitution suivante :



On l'obtient à l'état de pureté en desséchant la pâte commerciale et faisant cristalliser le résidu dans la benzine.

La base est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine froide, qui la dissout assez bien à l'ébullition. Elle cristallise en petites aiguilles violet brun fondant à 270°. L'acide sulfurique la dissout en rouge et par addition d'un peu d'eau laisse déposer le sulfate en fines aiguilles rouges. L'acide fumant, suivant la demande de brevet B 8868 de la fabrique badoise, engendre un acide comparable à l'acide phénylsulfurique et un acide sulfoconjugué. Le chlorure de benzoyle fournit un dérivé dibenzoylé fondant à 244°.

Avec l'ammoniaque sous pression à 200°, on a une amide qui fond à 255° et a pour formule $C^{17}H^7AzO^2 \cdot OH \cdot AzH^2$. Par distillation avec la poudre de zinc on obtient l'anthraquinoléine $C^{17}H^{11}Az$, par suppression de l'oxygène des α -oxyhydryles et des groupes quinoniques; cette base est comparable à la quinoléine et à l'acridine et fond à 170°; par oxydation elle donne l'anthraquinonequinoléine qui ne diffère du bleu d'alizarine que par la suppression des oxyhydryles, et qui fond à 185°; ces deux bases donnent avec la soude et la poudre de zinc une solution rouge.

Le bleu d'alizarine est réduit en solution alcaline par le zinc, le glucose, et donne une liqueur brune qui constitue une cuve comparable à celle d'indigo.

Il se dissout dans les alcalis en donnant des sels généralement peu solubles, bleus ou verts, et précipités par un excès d'alcali; la solution ammoniaque est bleue; les laques de chaux, de baryte et de fer sont bleu verdâtre, celles d'alumine et de chrome bleu violâtre, celle d'étain violet rouge.

Le bleu s'unite aussi aux acides pour former des sels monoacides; nous avons déjà vu que le sulfate est peu soluble dans l'acide faible; il est décomposé par l'eau. Le chlorhydrate cristallise en petites aiguilles quand on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution benzénique du bleu; il se décompose par l'eau. Le picrate cristallise en prismes rouge orange fusibles à 245°.

Le bleu se vend en pâte à 10 ou 12 p. 100; on l'essaye par teinture et en desséchant une prise d'essai, puis l'incinérant.

BLEU D'ALIZARINE S

C'est la combinaison du bleu d'alizarine avec le bisulfite de soude.

Brevet allemand 17695, du 14 août 1881, à la FABRIQUE BADOISE D'ANILINE ET DE SOUDE. — Procédé de transformation du bleu d'alizarine en une combinaison soluble, et d'application de celle-ci à la teinture et à l'impression.

On mélange par agitation le bleu d'alizarine à l'état divisé, sous lequel il se trouve dans le commerce, par exemple en pâte à 10 ou 12 p. 100, avec 25 à 30 p. 100 d'une solution de bisulfite de soude à 30 B. (1,25 de densité), et on laisse reposer 8 à 15 jours. On filtre pour séparer le bleu d'alizarine qui rentre dans la fabrication, et la solution peut être employée directement ou précipitée par le sel marin, ou encore concentrée à basse température.

Cette solution du bleu d'alizarine est rouge brun, et laisse déposer le bleu par addition d'acides forts, ou saturation par les carbonates alcalins, ou simplement par chauffage au-dessus de 70°.

On peut l'additionner d'acide acétique ou tartrique, ou d'acétate de magnésie, de chaux ou de chrome, sans provoquer de décomposition à la température ordinaire; on peut donc appliquer sur les fibres cette solution additionnée de mordants, et provoquer la formation de la laque par vaporisation à 70-100°.

Brevet allemand 23008, du 5 septembre 1882, 1^{re} addition au brevet 17695, à la même fabrique. — Procédé de préparation de combinaisons solubles dans l'eau par le bleu d'alizarine et les sulfites.

1^o On peut aussi employer les sulfites de chaux, de baryte et de strontiane, de magnésie, de zinc, de manganèse, d'alumine, de chrome et de fer, et leurs combinaisons avec les sulfites alcalins.

Par exemple, 1^{re} de pâte à 20 p. 100 de bleu est bien mélangée avec 1^{re} de sulfite de zinc à 20° B. (densité 1,16), obtenue en saturant d'acide sulfureux une bouillie d'oxyde de zinc ; au bout de 15 jours de digestion, on filtre, on précipite par le sel la couleur qu'on dessèche au-dessous de 50° ; c'est une poudre brun rouge, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et les solutions salines; par l'ébullition, la solution aqueuse laisse dégager l'acide sulfureux et déposer la laque d'alizarine;

2^o L'action du sulfite est facilitée par l'addition de dissolvants du bleu, alcool, acide acétique, éther acétique; une proportion de 10 à 25 p. 100 du mélange est suffisante.

Par exemple, 10^{re} pâte de bleu à 20 p. 100, 10^{re} bisulfite de soude à 30° B., 2^{re} acide acétique à 8° B., bien mélangés, sont mis à digérer à l'abri de l'air et à la température ordinaire; au bout de 7 jours la réaction est complète; on filtre, on épouse à l'eau froide et on précipite par le sel.

On peut aussi employer les sulfites du § 1.

En place d'acide acétique on peut mélanger à la pâte d'alizarine, la solution d'acétate de la base saturée d'acide sulfureux;

3^o On sait que le bleu d'alizarine forme cuve; cette cuve précipitée par les acides donne le leuco du bleu, qu'on peut combiner aux sulfites en suivant le brevet précédent.

Par exemple, 5^{re} pâte de bleu à 20 p. 100, 1^{re} glucose avec 1 litre d'eau, 5^{re} de soude caustique à 20 p. 100, sont chauffés jusqu'à solution; on sature d'acide sulfureux et on laisse digérer 8 jours; on filtre, on précipite par le sel et on séche le dépôt au-dessous de 50°. Il présente les propriétés essentielles du bleu d'alizarine S.

On peut aussi sursaturer la cuve par l'acide chlorhydrique et redissoudre le précipité dans le sulfite de zinc; la combinaison redissoute dans l'eau se décompose au-dessus de 70° en donnant la laque zincique du bleu.

Brevet allemand 54390, du 30 avril 1890, à la FABRIQUE BADOISE : 2^{re} addition au brevet 17695. — Perfectionnement dans la transformation du bleu d'alizarine en combinaison soluble.

On prépare un sulfite d'aniline en saturant de gaz sulfureux un mélange convenable d'eau et d'aniline ; puis on mélange son volume de pâte de bleu d'alizarine à 20 p. 100. En quelques jours la combinaison est complète, et la pâte rouge brun peut être filtrée et séchée. Elle est peu soluble dans l'eau froide mais très soluble dans l'eau chaude ; les alcalis chauds la décomposent en ses éléments ; la solution aqueuse donne avec le sel marin un précipité de bleu d'alizarine S ordinaire.

On peut aussi saturer de gaz sulfureux une pâte de bleu d'alizarine et la laisser digérer jusqu'à ce que la couleur soit brun rouge ; on recueille le produit sur un filtre et on le sèche ; c'est une poudre rouge brun insoluble dans l'eau froide et décomposée à chaud en ses éléments ; les sels alcalins, notamment l'acétate de soude, la transforment en bleu d'alizarine S.

Brevet allemand F 4708, du 11 avril 1890, à l'USINE DE HÖCHST, et français 205076 du 16 avril 1890, de la Cie PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE. — Procédé de production des matières colorantes noires de l'amidoflavopurpurine et de l'amidoanthrapurpurine.

Par un traitement convenable, la flavopurpurine donne un dérivé β -nitré qu'on peut réduire en solution alcaline par les sulfures, le chlorure stanneux, le glucose ; la β -amidoflavopurpurine, chauffée à 110° avec 7 p. d'acide sulfurique à 60°, 1/2 p. de glycérine et 1/2 p. de nitrobenzine, pendant 5 heures, se transforme en base quinoléique, dont le sulfate se sépare quand on coule la masse dans l'eau ; on en prépare la base qu'on lave et qu'on redissout dans le bisulfite de soude ; après filtration on la précipite par le sel et on l'emploie telle quelle ou en solution bisulfitique ; elle teint la laine en gris ou en noir.

Ce composé peut former cuve comme le bleu d'alizarine.

On opère de même avec l'amidoanthrapurpurine.

BLEU D'ALIZARINE SULFOCONJUGUÉ

Nous ne le connaissons que par les brevets suivants :

Brevet 50164, du 21 octobre 1888, à la fabrique de couleurs FR. BAYER ET Cie. — Procédé de préparation d'acide sulfoconjugué du bleu d'alizarine par l'acide anthraquinone- α disulfureux.

Dans la fabrication de la flavopurpurine il se fait accessoirement un acide alizarine-monosulfureux qui teint les tissus mordancés d'une manière toute différente de celle de l'alizarine sulfoconjuguée habituelle ; on l'obtient facilement en traitant la fusion des flavopurpurines par un acide et filtrant bouillant ; en laissant refroidir et ajoutant du sel on sépare le sel acide de soude de l'acide sulfoconjugué, mélangé à 10-12 p. 100 de flavopurpurine, qu'on enlève par l'éther ou par l'alcool.

Cet acide se laisse facilement nitrer en liqueur sulfurique ; pour cela on dissout 10 p. d'acide dans 30 p. d'acide sulfurique à 66°, vers 20 à 30°, et on ajoute peu à peu à cette solution orange 2 p. d'acide nitrique à 48° mélangées à 10 p. d'acide sulfurique à 66° ; après quelque temps, on verse dans l'eau et on précipite l'acide nitré par le sel.

On le purifie par dissolution dans l'eau bouillante avec un excès de soude ; le liquide rouge pourpre laisse déposer un sel neutre cristallin très foncé.

Pour préparer le dérivé amidé, on dissout 10 p. d'acide nitré dans 50 p. d'eau et 50 p. d'acide chlorhydrique fumant, et en chauffant on ajoute peu à peu 20 p. de protochlorure d'étain cristallisé. La réaction est complète quand une tâte se dissout en bleu dans les alcalis.

Il se sépare de ses solutions alcalines par les acides, en un précipité brun-jaune cristallin, peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans les acides faibles.

En mélangeant 10 p. d'acide nitré, 20 p. d'acide amidé, 30 p. de glycérine et 150 p. d'acide sulfurique, à 66°, chauffant vers 120-130°, jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve en vert dans les alcalis et versant dans l'eau, on obtient un précipité de bleu

d'alizarine sulfoconjugué, qu'on purifie par lavage et redissolution dans les alcalis. On peut remplacer l'acide nitré par un dérivé nitré quelconque, nitrobenzine, nitronaphthaline, etc., l'effet est le même pratiquement.

L'acide du bleu forme un précipité rouge bleuâtre, chatoyant, peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis en vert jaunâtre; un grand excès d'alcali sépare le sel neutre bleu foncé, très soluble dans l'eau.

Il n'est pas nécessaire pour l'impression du coton de passer par la combinaison bisulfitique pour obtenir avec les mordants de chrome des tons plus verts que le bleu d'alizarine; mais ce traitement donne un produit très soluble; on mélange 10 p. d'acide du bleu en pâte à 20 p. 100, 10 p. d'eau et 6 p. de bisulfite de soude à 30° B., à une température qui ne doit pas dépasser 50°, jusqu'à solution complète; on dilue d'eau et on précipite par le sel.

Revendications. — Procédé de préparation d'un acide α -monosulfoconjugué du bleu d'alizarine, consistant en ce qu'on chauffe à 100-150° un mélange d'acide alizarine- α -sulfureux monoamidé spécifié dans le brevet, avec l'acide mononitroalizarine- α -monosulfureux décrit dans le brevet ou avec un autre corps nitré, comme nitrobenzine, nitrotoluène, nitroxylène, nitrophénol, nitronaphthaline, avec de la glycérine et de l'acide sulfurique.

Brevet 46654, du 19 août 1888, à la FABRIQUE BADOISE. — Procédé de préparation des dérivés sulfoconjugués verts et bleus du bleu d'alizarine.

L'action de l'acide sulfurique sur le bleu d'alizarine engendre des composés particuliers encore inconnus, dont la description suit :

DÉRIVÉ SULFURIQUE DU BLEU

Sous ce nom, nous désignons le produit engendré par l'action ménagée de l'acide sulfurique anhydre, et qui, par ses réactions et sa composition se comporte comme un éther sulfurique du bleu. Assez stable vis-à-vis les alcalis, il est décomposé par les acides en bleu et acide sulfurique, avec la plus grande facilité. Sur cette propriété est basé son emploi technique, analogue à celui des dérivés bisulfitiques.

Pour le préparer, on mélange en remuant 10^{kg} de bleu sec et très finement pulvérisé avec 20^{kg} d'acide sulfurique fumant à 23 p. 100 environ d'anhydride; au bout de 4 à 6 heures d'agitation, on chauffe encore 4 à 5 heures à 50° en supprimant l'accès de l'air, puis on agite encore 12 heures à la température ordinaire.

La masse est ensuite coulée avec précaution dans l'eau glacée et le précipité filtré rapidement en évitant une élévation de température, lavé à l'eau froide et pressé. Comme il est très altérable, on le transforme en sel de soude soluble par addition d'une quantité déterminée de soude caustique, et on sèche le mélange bleu violacé tout à fait semblable à de l'indigotine.

Ce dérivé sulfurique engendre avec les alcalis des sels acides, bruns ou jaunes, et des sels neutres violets ou bleus; leur solution est précipitée par un excès d'alcali ou par les sels alcalins.

La solution aqueuse violette du sel neutre, par une forte dilution, devient jaune, avec dissociation en sel acide; ce virage a lieu instantanément par l'action de l'acide carbonique ou d'un acide plus énergique en quantité modérée. Une addition ultérieure d'acide détermine un précipité floconneux jaune d'acide, devenant rapidement cristallin; à chaud l'acide se dissocie aussitôt en bleu et

acide sulfurique; ce phénomène est surtout caractéristique avec l'acide acétique; au sein du liquide incolore se séparent des aiguilles brillantes de bleu d'alizarine, sous une forme qui rappelle l'indigotine; avec les acides minéraux on n'a que des solutions rouges renfermant les sels du bleu.

Les sels des terres alcalines et des métaux sont peu ou pas solubles, et de couleur bleue ou violette.

La potasse et la poudre de zinc forment une cuve jaune qui redevient violette à l'air.

Ce dérivé sulfurique s'emploie ainsi que nous l'avons dit, comme la combinaison bisulfite; mais à cause de la production d'acide sulfurique libre, il vaut mieux l'employer pour la teinture de la laine que pour l'impression du coton.

DÉRIVÉ SULFUREUX DU BLEU

Il se forme, lorsqu'on élève au-dessus de 100° la température de l'attaque; par exemple, en chauffant de 120 jusqu'à 130°, 10% de bleu d'alizarine sec et pulvérisé avec 50% d'acide sulfurique à 23 p. 100 d'anhydride, pendant 6 à 8 heures, jusqu'à ce qu'une tâte étant précipitée par l'eau, le produit lavé se dissolve entièrement dans l'eau bouillante et dans la potasse caustique avec une vive couleur verte. On traite par l'eau, on fait bouillir, on laisse refroidir vers 40°, on filtre, on lave à l'eau froide, on presse et on sèche.

On l'obtient pur et cristallisé en l'engageant dans une combinaison cristalline et soluble avec le bisulfite de soude, comme pour les corps précédents, et qu'on décompose ensuite par un acide minéral.

L'acide libre est presque insoluble dans l'eau froide, et se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante avec une couleur vert bleu caractéristique.

Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau, en bleu non modifié par la chaleur, la dilution ou l'addition de bicarbonates; un excès d'alcali fait virer cette couleur au vert vif; le sel les précipite en bleu verdâtre; les sels de chaux et de baryte donnent des laques bleu verdâtre; l'acide chlorhydrique en précipite l'acide libre en dépôt cristallin rouge pourpre, soluble en rouge dans un excès de réactif et restant soluble à l'ébullition.

La poudre de zinc et les alcalis forment une cuve rouge, qui reprend sa couleur à l'air.

La combinaison bisulfite se forme comme celle du bleu, et offre les mêmes caractères.

Ce dérivé sulfoconjugué s'emploie en teinture et impression comme le bleu, et donne avec mordant de chrome un bleu un peu plus verdâtre.

PRODUIT ACCESSOIRE

Par une action tout à fait énergique de l'anhydride sulfurique sur le bleu, avec 10 molécules d'acide et davantage, et à l'état plus concentré, on obtient un dérivé essentiellement différent de la combinaison sulfurique, qui ne peut plus

être transformé en bleu d'alizarine, mais en bleu vert d'alizarine, déerit plus bas.

Par exemple, on ineorpore, en refroidissant, 10^{kg} de bleu see et finement pulvérisé avec 100^{kg} d'aeide sulfurique à 70 p. 100 d'anhydride en agitant pendant 8 heures; puis toujours en agitant on élève avec précaution la température à 50° pendant 5 heures.

Ce produit est difficile à extraire sans déecomposition; il est préférable de le diluer d'acide sulfurique ordinaire bien refroidi et de le faire tomber goutte à goutte sur de la glaee en fragments; il se forme un précipité brun jaune et une solution jaune dont peu à peu une nouvelle quantité de produit se sépare à l'état eristallin. Il est soluble dans l'eau et dans les acides, ees dernières solutions sont jaunes, et en se décomposant deviennent rouges avec formation de bleu vert d'alizarine. Il se dissout dans les alealis avec coloration fausse et peu intense, passant peu à peu au vert; sa solution dans les carbonates alcalins passe lentement, ou plus vite par la chaleur, au violet et au bleu, c'est à dire la eouleur des solutions alealines du bleu vert d'alizarine.

BLEU-VERT D'ALIZARINE

Cette couleur dérive très facilement de la préeédente, traitée par les alealis ou les acides (sulfurique, chlorhydrique, sulfureux), même en liqueur éten-due. On prépare d'abord eelle-ei comme il est dit plus haut; puis le liquide est dilué du double d'aeide sulfurique à 66°. Après quelque temps la couleur passe du vert bleuâtre au violet pur; on peut aecélérer cette transformation en chau-fant à 50-60°. La transformation est complète quand une tâte précipitée par l'eau se redissout dans le earbonate de soude en bleu, dans la potasse en exées en vert vif.

La masse est eoulée dans l'eau, et la eouleur reueillie sur un filtre et lavée jusqu'à enlèvement de l'aeide.

On peut purifier davantage le produit en le faisant passer par sa combinaison bisulfitique qu'on décompose par un aeide; il se dépose en petites aiguilles brillantes.

Il se dissout dans l'eau bouillante en violet noirâtre, passant au vert bleuâtre par une grande dilution. L'aeide sulfurique concentré le dissout en rouge pourpre, l'aeide fumant en vert bleuâtre, les carbonates alcalins en bleu, les alealis en excès en vert, mais sans donner de précipité même par un grand exées.

Cette eouleur se distingue du dérivé sulfureux du bleu par la nuance notable-ment plus verte de ses laques développés à eonditions égales sur la fibre, notamment eelles de ehromie, de nickel et de zinc.

Pour l'impression du coton, la meilleure forme pour son emploi est la combinaison bisulfitique, et surtout eelle avec le bisulfite de soude qui est eristallisée, obtenue comme eelle du bleu d'après le brevet 17695 en dissolvant la eouleur dans le bisulfite de soude et précipitant par le sel marin.

VERT D'ALIZARINE

Le bleu vert d'alizarine se prête enore à une transformation en vert, par

l'action de l'acide sulfurique monohydraté au-dessus de 100°; la réaction se manifeste par le virage progressif du rouge au violet de la solution sulfurique. Par exemple, on chauffe 6 à 8 heures à 120-130°, une partie de bleu vert d'alizarine avec 10 p. d'acide sulfurique monohydraté, puis on précipite par l'eau.

On peut réunir dans la même opération la préparation du produit intermédiaire, celle du bleu vert et celle du vert, en traitant le bleu d'alizarine par l'acide sulfurique fumant à fort titre d'anhydride, mélangeant la coulée ainsi obtenue avec le double d'acide sulfurique à 66°, et chauffant lentement à 120-125°, qu'on maintient 8 heures; on coule dans l'eau, on fait bouillir, on refroidit vers 50°, on filtre, on lave et on presse.

La couleur ainsi obtenue forme des aiguilles gris bleu, insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante et les solutions alcalines. Les carbonates alcalins donnent une combinaison bleue, les alcalis libres une combinaison verte tout à fait insoluble dans un excès d'alcali.

Les propriétés tinctoriales sont tout à fait voisines de celles du bleu d'alizarine et les nuances sont plus vertes, mais extrêmement solides.

La combinaison bisulfitique s'obtient et s'emploie comme celle du bleu.

Revendications du brevet 46654. — 1^e Procédé de préparation du dérivé sulfurique du bleu d'alizarine, en traitant le bleu par une ou deux molécules d'anhydride sulfurique, de préférence sous forme d'acide fumant à faible titre et sans dépasser 50°...

2^e Procédé de préparation du dérivé sulfoconjugué du bleu d'alizarine en chauffant le bleu d'alizarine avec l'acide fumant à bas titre entre 100 et 200° jusqu'à solubilité dans l'eau bouillante;

3^e Procédé de transformation du bleu d'alizarine en un produit intermédiaire apte à donner le bleu-vert et le vert d'alizarine, en le traitant par un grand excès (10 molécules ou davantage) d'anhydride sulfurique en solution fumante à haut titre, au dessous de 50°, jusqu'à solubilité dans l'eau froide, les acides et les alcalis;

4^e Préparation du bleu vert d'alizarine... soit par traitement du produit intermédiaire séparé, soit directement en partant du bleu;

5^e Préparation d'une combinaison soluble du bleu vert d'alizarine avec les sulfites alcalins...

6^e Préparation du vert d'alizarine...

Brevet allemand 47252 du 20 octobre 1888 addition au brevet 46654, à la FABRIQUE BADOISE. — Perfectionnement dans le procédé de préparation des dérivés sulfuriques verts ou bleus du bleu d'alizarine.

1^e Dérivé sulfureux du vert.

Le vert décrit dans le brevet principal, chauffé 4 ou 5 heures à 130° avec 20 fois son poids d'acide sulfurique à 8-10 p. 100 d'anhydride, se transforme en dérivé sulfureux très soluble; à ce terme, quand une tâte se dissout entièrement dans l'eau, on dilue, on filtre et on précipite par le sel.

Il résulte du mode de formation du vert d'alizarine indiqué dans le brevet principal, au moyen du bleu ou du bleu vert, que l'on peut obtenir le dérivé sulfureux du vert par ces couleurs sans passer par le vert, en chauffant finalement avec de l'anhydride sulfurique à bas titre de la manière indiquée plus haut.

Cet acide forme de petites aiguilles à reflets métalliques, solubles dans l'eau en beau vert bleuâtre, qui vire au rouge par addition d'un acide minéral.

Les carbonates alcalins donnent des combinaisons bleues, les alcalis caustiques des combinaisons vertes, complètement solubles dans un excès d'alcali. Le dérivé sulfureux du vert offre avec le bleu vert du brevet principal de grandes analogies, et en

diffère par les points suivants : sa solubilité dans l'eau est plus grande que celle du bleu vert ; il donne avec l'acide sulfurique monohydraté une coloration brune sale, tandis que le bleu vert se colore en violet, enfin l'acide fumant à 23 p. 100 d'anhydride donne une solution vert d'herbe, et vert bleuâtre avec le bleu vert.

Sur laine mordancée au chrome, il donne des tons analogues au vert. Il se combine aussi aux bisulfites alcalins en donnant un dérivé soluble.

2^e Indigo d'alizarine.

Si dans la préparation du vert indiquée au brevet principal, on élève la température à 210°, on remarque que la couleur violette caractéristique de la masse fondue du vert, passe à l'indigo pur.

En versant dans l'eau, il se sépare un produit différent du vert.

Il est préférable de le préparer en partant du vert tout formé, dont on chauffe 10^{kg} avec 200^{kg} d'acide sulfurique à 66° B., en maintenant à 200-210°, jusqu'à ce que la masse ait une couleur bleu pur, ce qu'on obtient au bout de 5 heures d'ordinaire. On coule dans l'eau et on filtre le précipité, poudre cristallisée violette tout à fait insoluble dans l'eau même bouillante.

Les solutions dans les alcalis et carbonates alcalins sont bleues, et la combinaison est tout à fait insoluble dans un excès d'alcali.

L'acide sulfurique à 66° ou monohydraté donne des colorations bleu indigo pur.

Ce composé se forme aussi quand on chauffe à 200-210° le dérivé sulfureux du vert avec 20 p. d'acide à 66° pendant 4 à 5 heures.

Il se combine aussi aux bisulfites en donnant des combinaisons solubles utilisées avec avantage en teinture et en impression et donne sur laine chromée des nuances analogues à l'indigo.

Revendications. — 1^e Préparation du dérivé sulfureux du vert, consistant en ce que le vert préparé d'après le brevet principal, et à l'état terminé, ou sans isolation préalable de la solution sulfurique où il s'est formé par l'action successive des acides sulfurique anhydre et concentré sur le bleu d'alizarine, ou de l'acide concentré sur le bleu vert d'alizarine, est chauffé vers 130° avec de l'acide sulfurique fumant à bas titre (de préférence à 8 ou 10 p. 100 d'anhydride), jusqu'à complète solubilité dans l'eau.

2^e Préparation de l'indigo d'alizarine, consistant en ce que le vert préparé comme plus haut est chauffé à 200-210° avec de l'acide concentré jusqu'à production d'une coloration indigo pur ;

3^e Préparation de l'indigo d'alizarine, consistant en ce que le vert d'alizarine de la revendication 2 est remplacé par son dérivé sulfoconjugué de la revendication 1.

4^e Transformation des dérivés sulfureux du vert et de l'indigo en combinaisons sulfatiques solubles, par les procédés du brevet 17695.

ALIZARINE S

On lui donne aussi le nom de carmin d'alizarine. C'est l'alizarine sulfoconjuguée, vendue à l'état de sel de soude.

Elle se formait dans l'ancien procédé de fabrication, par la fusion sans chlorate des anthraquinonedisulfites.

Sa fabrication a été brevetée le 4 avril 1878, sous le n° 3563, par la Cie autrichienne de fabrication de l'alizarine Przibram et Cie à Vienne, et ne put devenir industrielle à cause des prix élevés, à cette époque, de l'alizarine.

D'après ce brevet, on mélange 1 p. d'alizarine (ou de purpurine) desséchée avec 3 p. d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 environ d'anhydride, en remuant, et on chauffe quelques heures à 120-130° jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve en-

tièrement dans l'eau. On élimine l'excès d'acide sulfurique par la chaux ou la baryte, on sature l'acide par une base et on dessèche le sel.

D'après Von Perger, il suffit de chauffer à 130-140° l'alizarine avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que tout se dissolve dans l'eau.

Le 28 janvier 1881, Maurice Prudhomme a breveté sous le n° 15616 la fabrication de dérivés sulfoconjugués de l'alizarine comme suit : On dissout 240^{gr} d'alizarine sèche dans 3 à 6^{kg} d'acide sulfurique à 66° B., puis on y incorpore un mélange de 120^{gr} d'acide nitrique à 36° B. avec 1 à 2^{kg} d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe 2 à 3 heures à 120°-130° et après refroidissement on coule dans l'eau, on filtre et on lave.

L'anthrapurpurine et la flavopurpurine sont traitées de la même manière. Il se formerait d'abord des dérivés nitrés qui se transformeront en dérivés sulfoconjugués ; car par fusion à la potasse le produit obtenu avec l'alizarine se change en purpurine.

L'acide alizarinesulfureux est peu connu ; il forme trois séries de sels. Chauffé, il se transforme en alizarine. L'acide nitrique dilué le transforme en acide phthalique.

Les sels monobasiques sont jaunes ou oranges ; ceux des alcalis sont solubles dans l'eau, ceux de plomb ou de terres alcalines sont peu ou pas solubles.

Les sels bi ou tribasiques sont rouges ou violets et assez solubles.

Brevet allemand F 4757, du 8 mai 1890, à la FABRIQUE F. BAYER, d'Elberfeld.

— Procédé de préparation d'acide alizarinedisulfureux.

On prépare d'abord un acide monosulfureux en chauffant, par exemple, 20^{kg} d'alizarine pulvérisée avec 60^{kg} d'acide sulfurique à 60° B. à 180-190, jusqu'à ce qu'une tâle donne avec les alcalis la couleur bleu pur de l'acide alizarinemonosulfureux, et que l'intensité de cette nuance n'augmente plus : il faut environ 6 heures ; on coule alors dans 500 litres d'eau, on précipite par le sel, on presse et on séche.

Ce dérivé est ensuite traité par 5 p. d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride, vers 130-170° ; il se forme des éthers sulfuriques qu'on saponifie en diluant et maintenant quelque temps vers 100° ; on extrait les deux acides disulfureux formés comme d'habitude.

PRODUITS D'OXYDATION DE L'ALIZARINE

La réaction de l'acide sulfurique sur l'alizarine peut être oxydante, et fournit des tri- et téroxanthraquinones, constituant les couleurs suivantes : c'est ainsi que la cyanine serait une pentoxyanthraquinone. Il est probable que l'action sur le bleu est analogue, et que le vert d'alizarine est une téroxanthraquinone-quinoléine.

Brevet F 4885, du 22 août 1890, à la FABRIQUE F. BAYER. — Nouveaux dérivés de l'alizarine et des pigments de la même famille.

On mélange par exemple 100^{gr} d'alizarine parfaitement sèche et pulvérisée avec 100^{gr} d'acide sulfurique à 70 p. 100 d'anhydride, en maintenant pendant 2 jours à 35-40° jusqu'à ce qu'une tâle se dissolve dans la soude en jaune orangé. On dilue alors de 200^{gr} d'acide à 60° et on coule sur de la glace. Il se forme un précipité rouge orange, éther sulfurique du nouveau produit d'oxydation, que l'on peut utiliser en teinture ou pour préparer de nouveaux dérivés de l'alizarine : on peut le purifier en le dissolvant

vant dans la nitrobenzine et le précipitant par l'alcool : il cristallise dans l'acide azotique en feuillets orangés.

Le brevet revendique les éthers sulfuriques des produits d'oxydation de l'alizarine, de la purpurine, de la flavopurpurine, de l'anthrapurpurine et de l'anthragallop.

En chauffant ces éthers avec des acides ou avec de la soude et précipitant par un acide la solution bouillante, on obtient un nouveau composé, qu'on purifie par sublimation et cristallisation dans la benzine : il forme de magnifiques aiguilles rouge grenat, qui ne sont pas encore fondues à 280°.

NOTA. — C'est le bordeaux d'alizarine, qui donne sur coton, avec les mordants d'alumine, grenat, avec ceux de chrome, bleu noir.

Brevet allemand F 4807, du 12 juin 1890, à la FABRIQUE F. BAYER. — Procédé de préparation d'une couleur dérivée du bordeaux d'alizarine.

A une solution de 10^{kg} de bordeaux d'alizarine sec et pulvérisé dans 200^{kg} d'acide sulfurique à 66° B., on ajoute par petites portions 12^{kg} de bioxyde de manganèse à 70 p. 100 en poudre fine : la nuance d'abord violette vire au bleu ; on coule dans l'eau, on fait bouillir, on filtre, on lave, et on purifie par dissolution dans un alcool, filtration et précipitation par un acide.

Cette couleur, appelée alizarine-cyanine, forme une poudre rouge brun, soluble dans l'acide acétique en orange avec fluorescence verte, et cristallisant dans ce dissolvant en aiguilles presque noires à reflets verts : la solution dans l'alcool est bleue, à peine violacée, et dans l'acide sulfurique bleu pur avec magnifique fluorescence rouge. Elle teint la laine chromée en beau bleu.

L'oxydation peut aussi se faire à l'acide arsénique.

Brevet F 4897, du 26 juillet 1890, addition au brevet F 4807 ; matières colorantes dérivées des couleurs analogues au bordeaux d'alizarine. — Le brevet précédent est étendu aux bordeaux de flavopurpurine ou d'anthrapurpurine.

L'anthrapurpurine-cyanine teint les fibres mordancées au chrome en un bleu plus verdâtre que l'alizarine-cyanine.

Ces brevets ont été pris en France sous le n° 206564, des 23 juin et 13 novembre 1890 ; une seconde addition du 3 novembre 1890 ajoute les éthers sulfuriques des produits d'oxydation de la quinizarine et de la xanthopurpurine, et leur transformation en colorants du groupe des bordeaux d'alizarine.

Brevet allemand F 4801, du 15 janvier 1891, de la FABRIQUE F. BAYER, d'Elberfeld. — Procédé de préparation de nouveaux dérivés de l'alizarine.

On met en suspension 25^{kg} de Bordeaux d'alizarine dans 250^{kg} d'acide acétique glacial, et on ajoute 8^{kg}, 500 d'acide nitrique à 42° B., en maintenant entre 20 et 25°, jusqu'à ce qu'une tâte diluée donne un précipité abondant par un excès de soude caustique. Ce dérivé nitré, comme celui de l'alizarine, est soluble dans les alcalis faibles et sa combinaison sodique insoluble dans la soude concentrée. On peut le purifier ainsi.

On en dissout 13^{kg} dans 300^{kg} d'acide acétique glacial et on le réduit par 30^{kg} de chlorure stanueux et 60^{kg} d'acide chlorhydrique à 21° B., jusqu'à ce qu'une tâte ne précipite plus par un excès de soude. La solution alcaline de ce dérivé amidé est bleu indigo, violet par dilution.

On mélange alors 20^{kg} de dérivé nitré, 32^{kg} de dérivé amidé, 50^{kg} de glycérine et 300^{kg} d'acide sulfurique à 66°. On chauffe à 150° au plus ; quand la solution est bleue on coule dans l'eau, on filtre et on lave.

Ce nouveau vert bleu ressemble beaucoup au bleu d'alizarine, mais les nuances sur fibres mordancées au chrome sont plus bleues ; ses solutions alcalines sont bleues et partiellement précipitées par un excès d'alcali. La solution sulfurique concentrée est bleu pur ; par dilution elle passe au rouge eramoisi et laisse déposer

par refroidissement le sulfate peu soluble. La combinaison bisulfitique est soluble à l'eau.

Brevet français 210984, du 24 janvier 1891, de la C^e PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE. — Procédé de production d'une matière colorante bleu vert et d'une matière colorante rouge violet du bleu d'alizarine.

Le bleu d'alizarine est traité à 0° par un mélange d'acides nitrique (1/2 p.) et sulfurique (4 1/2 p.). On chauffe lentement jusqu'à vers 20°. Quand une tâche précipitée par l'eau et redissoute dans l'acide sulfurique ne donne plus la réaction spectrale du bleu, on verse dans la soude en excès additionnée de glace ; le sel de soude peu soluble est lavé et traité par un acide. On peut le solubiliser au bisulfite de soude.

Le nitro-bleu d'alizarine est peu soluble dans les dissolvants usuels; ses sels sont verts; la solution ammoniacale est verte et se fonce par l'alcool; ses combinaisons avec les acides sont dissociées par l'eau; sa solution sulfurique présente une bande d'absorption dans le vert, tandis que celle du bleu absorbe dans le rouge.

Pour transformer le bleu nitré en bleu amidé, on le traite à 70-80° par une solution alcaline diluée de glucose, jusqu'à ce qu'une tâte décomposée par un acide et lavée se dissolve en bleu pur dans l'ammoniaque.

Le bleu amidé est peu soluble dans les dissolvants ordinaires ; ses sels avec les acides sont dissociés par l'eau ; ses sels alcalins sont bleus et peu solubles. Elle fournit des rouges violacés aussi foncés que ceux que l'on aurait avec le double d'alizarine.

Il est peut être possible de rapprocher de ces composés ceux qui sont l'objet du brevet suivant :

Brevet allemand F 5064, du 8 novembre 1890, de la FABRIQUE F. BAYER ET C[°]
d'Elberfeld. — Procédé de préparation de l'oxyflavopurpurine et de l'oxyanthra-
purpurine.

La flavopurpurine et l'anthrapurpurine sont oxydées à chaud, en solution sulfurique, par le bioxyde de manganèse ou l'acide arsénique. Par exemple, on chauffe 3 heures environ, à 150-160°, un mélange de :

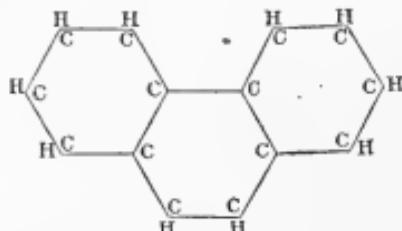
Flavopurpurine	10^{14}
Acide arsénique	8
Acide sulfurique à 66°	150

On coule dans 1500^{lit} d'eau, on fait bouillir, on filtre et on lave. On purifie par dissolution dans l'alun bouillant, ou sulfate d'alumine, etc.

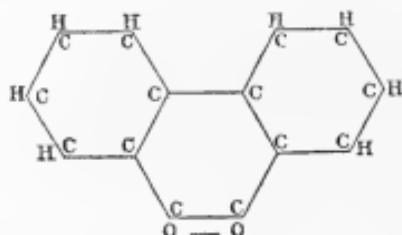
PHÉNANTHRÈNE

Nous ne dirons que quelques mots de ce carbure qui, malgré plusieurs tentatives, n'est pas encore entré dans la pratique industrielle. On l'extract des portions d'anthracène brut dissoutes par l'éther de pétrole ou par la benzine, qu'on soumet à la distillation fractionnée; la portion de 310° à 340° est purifiée par cristallisation dans l'alcool, puis par combinaison avec l'acide picrique; mais il faut d'abord enlever l'acridine et les phénols par des traitements à la potasse et à l'acide sulfurique.

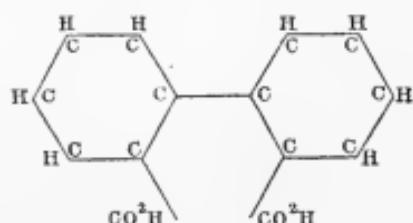
Nous avons indiqué plus haut (page 642) la solubilité du phénanthrène dans l'alcool absolu et le toluène. Il est très soluble dans l'éther, l'alcool chaud, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique; il cristallise en lamelles blanches à fluorescence bleue légère, fusibles à 100°, et bout à 340°. Sa combinaison picrique jaune d'or fond à 145° et se dissout à 50° dans 36-38 parties d'alcool à 93°. Il a pour formule :



Par oxydation il se transforme en phénanthraquinone :



puis en acide diphénique (diphényle-diorthocarbonique).



La phénanthraquinone se prépare en dissolvant le phénanthrène dans 4 à

5 parties d'acide acétique et ajoutant 2,2 parties d'acide chromique dissous dans 5 à 6 parties d'acide acétique; on fait bouillir quelque temps, on distille la majeure partie de l'acide, on précipite par l'eau, on lave, et on fait cristalliser dans l'alcool ou la benzine.

D'après Anschütz et Schulze, dans une grande capsule de porcelaine on chauffe un mélange de $\frac{1}{2}$ ^{me} acide sulfurique concentré, $\frac{1}{2}$ ^{me} $\frac{1}{2}$ d'eau et 300^{es} de bichromate de potasse; on ajoute peu à peu 100^{es} de carbure (portion soluble, provenant de la purification de l'anthracène, purifiée par la potasse et l'acide sulfurique et rectifiée à 320-340°). La réaction est très vive; quand elle se calme, on ajoute peu à peu 300^{es} de bichromate pulvérisé et on maintient en ébullition pendant quelque temps. On laisse refroidir, on dilue, on filtre sur une toile et on lave la masse jusqu'à ce que l'eau s'en écoule incolore; le produit est séché, broyé et dissous dans l'acide sulfurique; au bout de 24 heures on traite par l'eau, on chauffe à l'ébullition et on filtre; on fait ensuite digérer avec un alcali à froid, on lave à l'eau, enfin on dessèche le produit et on l'épuise par l'éther qui dissout les dernières impuretés. Il ne renferme plus alors qu'un mélange d'anthraquinone et de phénanthraquinone qu'on traite à chaud par une solution concentrée de bisulfite de soude; par filtration l'anthraquinone reste insoluble; la solution traitée par les acides ou de préférence l'acide sulfurique et le bichromate, laisse déposer la phénanthraquinone qu'on lave, qu'on séche et qu'on fait cristalliser dans l'alcool, l'acide acétique ou les huiles de houille.

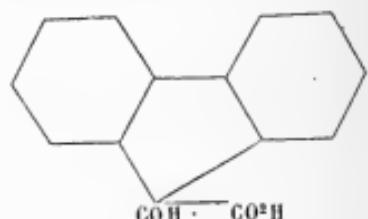
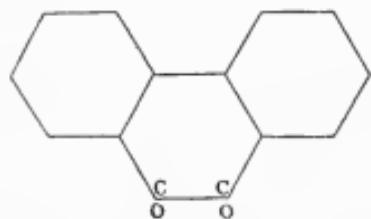
La phénanthraquinone est à peine soluble dans l'eau froide, très peu dans l'eau chaude, un peu dans l'alcool, et facilement dans la benzine et l'acide acétique; elle cristallise en lamelles dorées fusibles à 200° et distillant au-dessus de 360° sans décomposition.

Les agents réducteurs la transforment en phénanthrahydroquinone.

Avec une molécule de bisulfite elle donne une combinaison soluble, décomposée par les alcalis, les acides et les oxydants.

L'acide sulfurique ne l'attaque pas, mais la dissout; l'acide fumant à 100° la transforme en acide sulfoconjugué.

Les alcalis à l'ébullition la transforment en acide diphenylèneglycolique, par transposition moléculaire comparable à celle qui donne l'acide glycolique avec le glyoxal.



Cet acide, à son tour, fournit la diphenylène acétone et l'alcool fluorénique. La potasse alcoolique la transforme en acide diphenique.

La phénanthraquinone est surtout remarquable par les produits de condensation qu'elle fournit et que nous étudierons dans le volume suivant.

LISTE DES BREVETS DÉLIVRÉS EN ALLEMAGNE

CITÉS DANS LE PREMIER VOLUME

	Pages.
426 du 3 juillet 1877, de Herman Kolbe. — Procédé pour la préparation artificielle de l'acide salicylique, de ses isomères et homologues.	262
576 du 13 juillet 1877, de Wilhelm Haarmann. — Procédé de préparation artificielle de la vanilline.	270
2096 du 16 décembre 1877, de la Fabrique badoise d'aniline et de soude. — Procédé de préparation des dérivés sulfoconjugués de la rosaniline, des violets de méthyle, et couleurs analogues, et transformation de ces couleurs en dérivés de substitution	423
2618 du 4 août 1877, de Ed. Willm, Ch. Girard et G. Bouchardat. — Procédé de préparation de couleurs par l'action des hypochlorites sur les phthaléines.	479
3229 du 21 avril 1878, à l'usine de Höchst, maison Meister, Lucius et Brüning. — Procédé de préparation de couleurs rouges, brunes et jaunes par l'action des dérivés disulfoconjugués du β -naphtol sur les composés diazoïques.	613
3565 du 4 avril 1878, de la Société autrichienne pour la fabrication de l'alizarine Przibram et C°. — Procédé de préparation des dérivés sulfoconjugués de l'alizarine et de la purpurine, à destination de teinture et d'impression	681
4322 du 26 février 1878, de la Société par actions pour la fabrication de l'aniline, à Berlin. — Préparation de matières colorantes par l'action du trichlorure de benzyle sur les amines aromatiques tertiaires et les phénols.	363
4988 du 6 juin 1878, de la Société par actions. — Préparation de couleurs par l'action des trichlorures de benzyle chlorés sur les monamines tertiaires aromatiques et les phénols, addition au brevet 4322.	363
6085 du 30 octobre 1878, de Fr. Jenssen. — Procédé de préparation de l'acide et de l'anhydride benzoïques	361
6714 du 27 octobre 1878, de la Société par actions. — Procédé de préparation	

Page.	
des acides sulfoconjugués des couleurs vertes, qui se forment par l'action du trichlorure de benzyle ou de chlorobenzyle sur les amines tertiaires aromatiques en présence des chlorures métalliques	364
7991 du 28 décembre 1878, de Adolphe Herran et Alfred Chaudé à Yerres. — Procédé de préparation de couleurs par l'action de la nitrobenzine ou du nitrotoluène sur les mélanges d'aniline ou d'un de ses homologues et de chlorures métalliques doubles.	422
8251 du 24 juin 1879, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs par l'action des quinones chlorées sur les monamines aromatiques secondaires et tertiaires	336
8764 du 1 ^{er} mars 1879, du Dr Emil Jacobsen, cédé à la Société par actions. — Procédé de préparation des dérivés sulfoconjugués de la rosaniline, des couleurs qui en dérivent, de l'alizarine et de la purpurine, par l'action de la monochlorhydrine sulfurique.	423
9328 du 31 décembre 1878, de R. Gottheil, cédé à M. Timmermann et R. Graetzel. — Procédé de préparation de l'acide eupittonique sur le goudron de bois	465
9569 du 25 juillet 1879, de Félix de Lalande. — Procédé de préparation de couleurs vertes en traitant les sulfodérivés de la dibenzylaniline, de la dibenzyltoluidine et de la benzyldiphénylamine par les agents oxydants.	374
10410 du 10 juin 1879, de Bindschaedler et Busch, cédé à la Société badoise pour l'industrie chimique. — Transformation du tétraméthyldiamidotriphénylméthane en dérivé sulfoconjugué, et production d'une matière colorante verte par oxydation de ce sulfodérivé	373
11412 du 11 novembre 1879, de l'usine de Höchst. — Procédé d'oxydation des leucobases et de leurs sulfodérivés au moyen des quinones chlorées.	367
11494 du 7 décembre 1879, de E. Jacobsen. — Procédé de préparation d'acide, d'éther ou d'aldéhyde benzoïques, et en outre de chlorures des acides organiques ou de leurs anhydrides, par le trichlorure ou bichlorure de benzyle en présence de sels métalliques déterminés	360
11811 du 12 novembre 1879, de l'usine de Höchst. — 1 ^{re} addition au brevet 8251. — Perfectionnements dans la préparation de couleurs par les quinones chlorées	425
11857 du 19 mars 1880, de Ad. Baeyer, cédé à la Fabrique badoise. — Préparation de dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, des homologues et produits substitués de ces dérivés, et leur transformation en bleu d'indigo et couleurs voisines	285
11858 du 21 mars 1880, 1 ^{re} addition au brevet 11857, de Ad. Baeyer, cédé à la Fabrique badoise. — Perfectionnements dans le procédé de préparation des matières premières pour la fabrication de l'indigo artificiel, et procédé d'obtention directe de cette couleur sur les fibres	287
12096 du 17 mars 1880, de M. Salzmann et F. Krüger. — Procédé de préparation de couleurs rouges, violettes et vertes par l'action de la chloropirine sur les amines aromatiques	375
12451 du 3 janvier 1879, de la Fabrique badoise. — Procédé de fabrication de couleurs par l'action des diazoanisols sur les naphtols et acides naphtolsulfureux	182

12601 du 18 juin 1880, 2 ^e addition au brevet 11857, de A. Baeyer, cédé à la Fabrique badoise. — Préparation d'indigo artificiel et de couleurs voisines par l'acide orthonitrocinnamique, ses homologues et produits de substitution	287
12933 du 16 juillet 1880, de Cyrus M. Warren. — Procédé d'extraction de l'anthracène du goudron de houille.	665
12938 du 11 août 1880, de A. Domeier et C. J. Marzell. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'alizarine artificielle.	672
13127 du 25 mai 1880, addition au brevet 11494, de E. Jacobsen. — Procédé de préparation d'acide, d'éther et d'aldéhyde benzoïque et en outre de chlorures, anhydrides, etc., d'acides organiques, par le trichlorure ou dichlorure de benzyle, par l'intermédiaire de certains métaux, oxydes ou sels métalliques.	361
13685 du 19 août 1880, de A. Ehrhardt. — Appareil automatique pour la préparation des dérivés sulfoconjugués de la triphénylrosaniline ou de corps analogues	432
13787 du 12 novembre 1888, addition au brevet 9328, de M. Timmermann et R. Graetzel. — Procédé et appareil pour la préparation de l'acide eupitonique par le goudron de bois	465
14014 du 20 janvier 1880, de W. Conrad. — Procédé de préparation de couleurs bleues par les acides sulfoconjugués, qui se forment par l'action du sulfite d'ammoniaque sur les dérivés nitrosés des monamines tertiaires aromatiques.	131
14612 du 22 février 1880, de la Fabrique badoise. — Procédé de transformation des naphthols en monamines primaires, secondaires et tertiaires correspondantes.	541
14621 du 28 décembre 1880, de J. F. Espenschied, cédé à la Fabrique de couleurs de Friedrichsfeld. — Procédé de préparation de couleurs violettes, bleues et vertes au moyen du chlorure trichlorométhylsulfureux, et emploi de ce chlorure trichlorométhylsulfureux pour l'oxydation de leucodérivés	375
14622 du 30 décembre 1880, de Bindschaedler et Busch, cédé à la Société badoise. — Procédé de préparation de couleurs par l'action des halogènes sur les dérivés azofiques de la résorcine	192
14944 du 3 avril 1880, de Bindschaedler et Busch, cédé à la Société badoise, 1 ^{re} addition au brevet 10410. — Perfectionnements dans la transformation du tétraméthylamidotriphénylméthane en sulfodérivé et production d'une couleur verte par oxydation de ce sulfodérivé.	373
14945 du 21 août 1880, de Lembach et Schleicher. — Procédé de préparation de couleurs par l'action du chlorure ou bromure de nitrobenzyle sur les amines secondaires ou tertiaires ou les phénols	433
14954 du 17 décembre 1880, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs par les dérivés nitrés de la naphtaline	593
14977 du 6 février 1881, 3 ^e addition au brevet 11857, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'indigo artificiel et d'obtention directe de cette couleur sur la fibre.	288
15117 du 10 décembre 1880, de la Fabrique chimique par actions (maison Schering). — Préparation de couleurs par l'acide sulfosalicylique	264

	Pages
15120 du 26 janvier 1881, de Ph. Greiff, cédé à l'usine de Höchst. — Préparation de couleurs du groupe rosanilique par l'action du chlorure de nitrobenzyle sur les sels d'amines aromatiques primaires en présence d'agents oxydants	420
15516 du 6 février 1881, 4 ^e addition au brevet 11857, de la Fabrique badoise. — Perfectionnements dans le procédé de fabrication de l'indigo artificiel et d'obtention directe de cette couleur sur la fibre.	288
15616 du 28 janvier 1881, de Maurice Prudhomme. — Procédé de préparation de couleurs pour coton, laine et soie.	682
15743 du 20 février 1881, de Ad. Baeyer, cédé à la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'aldéhyde paranitrobenzoïque	362
15881 du 20 février 1881, de H. Schmidt. — Procédé de préparation d'aldéhyde nitrobenzoïque par le chlorure de nitrobenzyle à l'aide d'oxydes métalliques.	332
15889 du 18 mars 1881, addition au brevet 15117, de la Fabrique chimique par actions. — Préparation de couleurs par l'acide sulfosalicylique . . .	264
16105 du 20 avril 1881, de Bindschaedler et Busch, cédé à la Société bâloise. — Procédé de préparation de combinaisons paranitrées des couleurs qui sont obtenues par l'oxydation des produits de condensation de l'aldéhyde benzolique avec les monamines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires	419
16707 du 1 ^{er} février 1881, du Dr Otto Fischer, cédé à l'usine de Höchst. — Préparation de couleurs violettes et bleues par l'aldéhyde paranitrobenzoïque et les amines aromatiques secondaires ou tertiaires.	432
16710 du 24 février 1881, du Dr Otto Fischer, cédé à l'usine de Höchst. — Procédé de fabrication du triamidotriphénylméthane et de ses dérivés.	418
16750 du 8 février 1881, du Dr Otto Fischer, cédé à l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs de la série rosanilique par les leucobases nitrées du triphénylméthane	418
16766 du 31 décembre 1880, du Dr Otto Fischer, cédé à l'usine de Höchst. — Fabrication de couleurs par l'aldéhyde paranitrobenzoïque	391
17082 du 15 avril 1881, de Bindschaedler et Busch, cédé à la Société bâloise. — Procédé de préparation des composés paranitrés des leucobases formées par la condensation de l'aldéhyde benzolique avec les monamines aromatiques	419
17107 du 4 décembre 1880, de A. Meissner. — Méthode de préparation de la vanilline par l'acide acéalphahomovanillique et acétoférulique	271
17311 du 10 juillet 1881, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation des homologues du phénol, du naphtol et de la résorcine. . .	276
17467 du 14 août 1881, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans les procédés de préparation de l'acide cinnamique.	312
17656 du 8 juillet 1881, 5 ^e addition au brevet 11857, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'indigo artificiel.	289
17695 du 14 août 1881, de la Fabrique badoise. — Procédé pour transformer le bleu d'alizarine en combinaison soluble et pour appliquer celle-ci à la teinture et à l'impression.	675

	Pages
17876 du 28 juin 1881, de J. A. Kendall. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de la dinitrobenzine par le gaz d'éclairage	101
18016 du 20 septembre 1881, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de la vanilline	271
18027 du 18 mars 1881, de la fabrique de couleurs F. Bayer et C°. — Procédé de préparation d'écarlate de crocéine, de jaune de crocéine et d'autres couleurs rouges et jaunes par un nouvel acide monosulfonique du β -naphtol	601
18061 du 19 janvier 1881, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de l'acide cinnamique et de ses dérivés de substitution chlorés, bromés et nitrés	312
18232 du 16 février 1881, addition au brevet 17467, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'acide cinnamique	312
18959 du 21 juillet 1881, 2 ^e addition au brevet 4322, de la Société par actions de Berlin. — Perfectionnement dans le procédé de préparation des couleurs vertes par les phénylamines tertiaires	364
18977 du 30 septembre 1881, de Adolf Liebmann. — Procédé pour introduire un résidu benzylique dans le noyau des phénols et naphtols	323
19266 du 23 décembre 1881, 6 ^e addition au brevet 11857, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'indigo artificiel	291
19304 du 3 février 1882, addition au brevet 15120, de Ph. Greiff, cédé à l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs du groupe rosanilique par l'action du chlorure de nitrobenzine sur les sels d'amines primaires aromatiques en présence d'agents oxydants	420
19484 du 3 janvier 1882, de l'usine de Höchst. — Procédé de transformation de la paraleucaniline en couleurs de la série rosanilique	420
19715 du 8 septembre 1881, de Kalle et C°. — Procédé de préparation des acides sulfoconjugués de la rosaniline	420
19721 du 30 novembre 1881, de Kalle et C°. — Procédé de préparation des acides sulfoconjugués de rosaniline, d'anthraquinone, d'alizarine, d'ami-daozobenzol, etc., par l'emploi des acides sulfurique hydraté et métaphosphorique	424
19768 du 24 février 1882, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de fabrication de l'indigo artificiel par l'aldéhyde orthonitrobenzoïque	292
19847 du 16 avril 1881, de K. Oehler. — Procédé de préparation d'acides sulfoconjugués par l'action de l'anhydride ou de la chlorhydrine éthionique sur les couleurs de rosaniline	424
20116 du 26 février 1882, addition au brevet 18016, de l'usine de Höchst. — Procédé de fabrication de l'aldéhyde méthoxybenzoïque et inétaméthoxybenzoïque se formant accessoirement dans la préparation de la vanilline d'après le brevet 18016	271
20255 du 24 mars 1882, de l'usine de Höchst. — Procédé de fabrication de l'indigo artificiel	292

	Pages
20713 du 25 octobre 1881, de Adolf Winther. — Procédé de préparation de l'orcine	241
20716 du 20 janvier 1882, de Ch. A. Seltzer. — Procédé de préparation de l'acide nitroso- α -naphtolsulfureux avec emploi du procédé breveté sous le n° 10785 pour la fabrication des sulfodérivés de l' α -naphtol	625
20760 du 17 novembre 1881, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'un sulfodérivé de la β -naphtylamine ou du β -naphtol.	566
20909 du 22 mars 1882, de H. Schmidt. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'aldéhyde benzoïque.	361
21131 du 25 janvier 1882, de Edw. O. Kendall. — Appareil pour la fabrication de l'aniline et de la toluidine.	119
21162 du 2 juillet 1882, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de l'acide cinnamique et des acides cinnamiques substitués par la benzylidèneacétone et ses dérivés substitués	313
21241 du 3 février 1882, de W. Staedel, cédé à la Fabrique badoise. — Perfectionnements dans la préparation des dérivés mono et disubstitués de l'aniline et de la toluidine	359
21592 du 12 août 1882, de la fabrique badoise. — Procédé de préparation de l'indigo artificiel par les dérivés orthoamidés de l'acétophénone et du phénylacétylène.	293
21683 du 2 juillet 1882, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de l'aldéhyde orthonitrométaméthylbenzoïque par l'aldéhyde métaméthylbenzoïque.	294
22038 du 26 mars 1882, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de dérivés azoïques par les acides trisulfoniés du β -naphtol	619
22139 du 26 juillet 1882, de Leo Lewy, cédé à Julius Weiler. — Procédé de séparation de la paratoluidine et de l'orthotoluidine comme de l'aniline et de la paratoluidine dans l'orthotoluidine	230
22265 du 1 ^{er} juillet 1882, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation de la cumidine solide.	282
22268 du 31 août 1882, de E. Nöllting et E. von Salis-Meyenfeld. — Procédé de préparation de couleurs jaunes, oranges et brunes.	143
22545 du 2 septembre 1882, de l'usine de Höchst. — Préparation d'un acide α -naphtylaminetrisulfureux et son application à la fabrication d'un acide binitronaphtolmonosulfureux	590
22547 du 5 juillet 1882, de la Fabrique de couleurs Brönner, cédé à la Société par actions de Berlin. — Procédé de transformation de l'acide β -naphtolmonosulfureux décrit par Schaeffer, en deux nouveaux acides β -naphtylaminesulfureux, et préparation de couleurs par leur aide.	527
23008 du 5 septembre 1882, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de combinaisons solubles dans l'eau par le bleu d'alizarine et les sulfites.	675
23188 du 4 novembre 1882, de Emil Jacobsen. — Procédé de préparation de couleurs jaunes par les bases pyridiques et quinoléiques.	516
23588 du 26 octobre 1882, de Maxwell Lyte. — Procédé de préparation du bioxyde de plomb.	302

23775 du 27 juillet 1882, de la Société par actions de Berlin. — Procédé pour préparer synthétiquement, par le moyen de déshydratation, des combinaisons organiques avec emploi de bisulfates alcalins.	365
23784 du 5 janvier 1883, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de nitroleucobases du tribénzyméthane, de ses homologues et des carbures semblables	420
23785 du 13 janvier 1883, de la Fabrique badoise.— Addition au brevet 21592. — Perfectionnements dans le procédé de fabrication de l'indigo artificiel.	294
24151 du 3 janvier 1883, de Willibald Hentschel, cédé à la fabrique chimique de Hoffmann et Schötensack. — Procédé de préparation d'acide salicylique et de phénols alkylés par les éthers carboniques des phénols.	263
24152 du 5 janvier 1883, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation du chlorure de paranitrobenzylidène.	420
25136 du 2 mars 1883, à P. J. Meyer, cédé à F. Bayer et C°. — Procédé de préparation d'isatine et d'isatinés substituées, et transformation de ces dernières en indigo substitué.	309
25144 du 18 avril 1883, addition au brevet 23188, de Emil Jacobsen. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de couleurs jaunes par les bases pyridiques et quinoléiques.	516
25373 du 1 ^{er} août 1882, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation de l'acide métasulfonique du vert malachite et des couleurs homologues par l'oxydation des leucobases formées en faisant réagir les monamines tertiaires sur le dérivé métasulfureux de l'aldéhyde benzoïque	373
25469 du 31 mai 1883, de Hugo Koehler. — Procédé de préparation des nitrosophénols par les nitrites métalliques.	173
25827 du 23 juin 1883, de Otto Fischer, cédé à la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de couleurs vert bleuâtre solubles à l'eau par l'aldéhyde trichlorobenzoïque	374
26012 du 27 février 1883, de la direction de l'Union des fabriques chimiques à Mannheim. — Procédé de préparation de couleurs rouges par l'action des composés diazoïques sur un acide α -naphtolsulfureux.	599
26016 du 21 août 1883, de la Fabrique badoise.— Procédé de préparation des couleurs violettes par l'action de l'oxychlorure de carbone (gaz phosgène) sur les monamines tertiaires aromatiques en présence de chlorure d'aluminium ou semblables agents de condensation	425
26186 du 4 avril 1883, de la Leeds manufacturing C°. — Procédé de préparation d'une couleur jaune en évaporant un mélange de flavine, d'acide pierique et d'acide nitrique.	170-
26231 du 10 mai 1883, 2 ^e addition au brevet 18027, de la Fabrique de couleurs, maison Bayer et C°. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de couleurs par un nouvel acide monosulfureux du β -naphtol.	604
26432 du 25 août 1883, de H. Engelsing. — Procédé de préparation de couleurs, de bouquets de fruits, de vanilline et d'éther éthylique de l'aldéhyde dioxybenzoïque , par la nitro ou l'amidoanthraquinone et ses dérivés sulfoconjugués.	272

	Pages
26673 du 22 juin 1883, 3 ^e addition au brevet 18027, de la Fabrique Bayer et C°. Procédé de séparation d'une partie de l'acide monosulfureux du β -naph-tol de Schaeffer d'avec l'acide α -monosulfureux du β -naphtol formé en même temps que lui.	604
26938 du 21 juillet 1883, de la fabrique Brönner. — Procédé de préparation d'acides β -naphtolsulfureux par l'éther β -dinaphtylique.	603
27032 du 23 octobre 1883, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation des diamidobenzhydrols tétralkylés et leur transformation en leucobases du groupe rosanilique par condensation avec les amines aromatiques.	427
27271 du 8 juin 1883, de la fabrique de Leipzig de Beyer et Kegel. — Procédé de préparation de couleurs, notamment de l'acide dinitrophénol-pa ou orthosulfureux.	180
27275 du 15 septembre 1883, de la fabrique Dittler et C° de Griesheim — Procédé de préparation de couleurs vert bleuâtre, verts d'aldéhyde benzique méthylés ou éthylés, chlorés et bromés.	351
27346 du 24 février 1883, de L. Freund, cédé à la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'un acide amidonaphthalinedisulfureux et de couleurs qui en dérivent.	578
27378 du 23 janvier 1883, de Ludwig Landshoff, cédé à la Société par actions de Berlin. — Procédé de transformation des acides β -naphthol-mono et disulfureux en combinaisons de naphtylamine correspondantes.	580
27609 du 30 juin 1883, addition au brevet 24151, de la fabrique chimique, maison Hofmann et Schotensack. — Procédé de préparation d'acide salicylique en fondant le carbonate diphenyle avec l'hydrate et le phénate de soude.	263
27785 du 20 novembre 1883, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs jaunes à propriétés basiques par l'action de l'ammoniaque ou des bases aniliques sur la quinophthalone, ses homologues et produits de substitution.	517
27789 du 18 décembre 1883, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de couleurs de la série rosanilique par condensation des dérivés amidés alkylés tertiaires de la benzophénone avec les amines aromatiques secondaires et tertiaires	268
27948 du 3 juillet 1883, de H. Baum. — Procédé de préparation de couleurs par l'action des anhydrides d'acides organiques sur les sels haloïdes des amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires	372
27954 du 5 décembre 1883, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation d'acides sulfoniques de la benzidine et de la benzidinesulfone, comme de nouvelles couleurs azoïques par leurs dérivés tétrazoïques et les amines, phénols, et leurs dérivés sulfoconjugués	524
27979 du 22 décembre 1883, de la fabrique Bayer et C°. — Addition au brevet 25136. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'isatine et des isatines substituées.	309
27902 du 28 août 1883, de Haarmann et Reimer. — Procédé de préparation de la glucovanilline par la coniférine.	270
28065 du 19 janvier 1884, de la fabrique francfortoise de couleurs d'aniline Gans et C°. — Procédé de préparation de couleurs vertes, brunes et jaunes par l'action des métaux sur les acides nitrosonaphtholsulfureux	623

	Pages
28318 du 14 février 1884, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation de couleurs violet bleuâtre par l'action du formiate de chlorométhyle ou de bromométhyle sur la diméthylaniline, la diéthylaniline et la méthyléthylaniline.	428
28884 du 14 décembre 1883, de la Société de Saint-Denis. — Dépend du brevet 2096. — Perfectionnement dans la fabrication des dérivés sulfoconjugués du violet de méthyle.	431
28901 du 18 mars 1884, addition au brevet 28065, de la fabrique francfortoise Gans et C°. — Perfectionnement dans le procédé de préparation et d'application des couleurs qui sont obtenues par l'action des métaux sur les acides nitrosonaphtholsulfureux.	624
28985 du 14 octobre 1883, de la fabrique Schering et C°. — Dépend du brevet 27600. — Procédé de préparation de l'acide salicylique par l'action du carbonate diphényle sur le phénate de soude	263
29060 du 11 mars 1884, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de couleurs jaunes, oranges et brunes appelées auramines, par l'action de l'ammoniaque et des amines sur la diamidobenzophénone tétralkylée	334
29064 du 8 avril 1884, de F. Machenhauer. — Préparation d'une couleur jaune par nitration de l'azuline et des dérivés phényles analogues de la rosaniline.	464
29084 du 2 mars 1884, de Dahl et C°. — Procédé de préparation et de séparation des acides β -naphthylaminesulfureux, ainsi que d'obtention par les moyens de l'un deux de couleurs azoïques.	567
29090 du 24 juin 1884, de H. Schmitt, cédé à von Heyden. — Procédé de préparation d'acide salicylique et de ses homologues.	263
29043 du 10 juillet 1884, addition au brevet 26016 de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé breveté sous le n° 26016, pour la préparation de couleurs violettes par l'action de l'oxychlorure de phosphore (gaz phosgène) sur les monamines aromatiques tertiaires en présence de chlorure d'aluminium ou semblables agents de condensation.	426
29960 du 21 mars 1884, addition au brevet 28318, de la Société par actions de Berlin. — Emploi des formiates de méthyle plus profondément chlorés ou bromés en place du formiate de chlorométhyle ou bromométhyle dans le procédé protégé par le brevet 28318, pour la préparation de couleurs violet bleuâtre.	428
29962 du 1 ^{er} juin 1884, addition au brevet 27789, de la fabrique badoise. — Emploi des éthers formiques chlorés en place de l'oxychlorure de carbone dans le procédé protégé par le brevet 27789, pour la préparation de couleurs.	428
29964 du 13 juin 1884, de l'Union des fabriques de Mannheim. — Procédé de préparation des leucanillines hexalkylées par l'action de l'acide formique, de ses sels et de ses éthers sur les bases amines aromatiques tertiaires en présence d'agents de condensation	428
29969 du 4 avril 1884, de Hofmann et Schötensack. — Procédé de préparation d'anhydrides d'acides organiques	361
30077 du 1 ^{er} mars 1884, de la fabrique Bayer et C°. — 4 ^e addition au bre	

vet 18027. — Procédé de séparation de l'acide α -sulfureux du β -naphtol d'avec les acides sulfoniques obtenus en mélange avec lui, par l'emploi du tétrazodiphényle, de ses homologues et dérivés sulfoconjugués.	60
30172 du 2 février 1884, 2 ^e addition au brevet 24151, de la fabrique chimique Hofmann et Schötensack. — Procédé de préparation d'acide salicylique par l'action du phosgène sur le phénate de soude, de préférence avec addition d'hydrate de soude	263
30329 du 12 juin 1883, dépendant en partie du brevet 19768, de A. Müller, cédé à la fabrique badoise. — Procédé de préparation d'aldéhydes benzoïques substituées et d'indigo substitué.	295
30357 du 21 février 1884, de E. Erlenmeyer. — Procédé de préparation de couleurs rouges, violettes et bleues de la série rosanilique, par l'oxydation de certaines combinaisons d'amines méthylées avec les amines primaires, secondaires et tertiaires aromatiques	421
30648 du 27 août 1884, de O. Gürcke. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de la galléine	514
30889 du 26 février 1884, de J. Levinstein. — Procédé de préparation de bases nitroamidées aromatiques.	112
31240 du 19 septembre 1884, de R. Schmitt, cédé aux successeurs de von Heyden. — Procédé de préparation d'acides carbonaphthoïques (oxynaphthoïques).	641
31321 du 21 août 1884, d'Ewer et Pick, dépendant en partie du brevet 27789. — Procédé de préparation de couleurs par la condensation des diamido-benzophénones tétralkylées avec les phénols, et la transformation de ces couleurs en couleurs basiques pures	426
31509 du 24 avril 1884, de la fabrique Bayer et C°. — Perfectionnement dans le procédé de préparation des acides sulfoconjugués de couleurs violettes.	430
31669 du 12 juin 1884, de F. C. Brickhoff et Fahlberg. — Procédé de préparation de peroxyde de plomb exempt de chaux	362
31842 du 5 août 1884, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation d'aldéhyde métachlorobenzoïque.	253
32008 du 24 juillet 1884, de la Société de Saint-Denis. — Procédé de préparation de couleurs bleues par oxydation des produits obtenus en condensant les acétones de la série grasse avec la diméthylaniline	431
32238 du 28 mars 1884, addition au brevet 19768, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'indigo tétrachloré	295
32271 du 28 mai 1884, 1 ^{re} addition au brevet 29084, de Dahl et C°. — Procédé de séparation des acides β -naphtylamine monosulfureux.	569
32276 du 14 novembre 1884, 2 ^e addition au brevet 29084, de Dahl et C°. — Perfectionnements dans le procédé de préparation d'un nouvel acide β -naphtylaminemonosulfureux	569
32291 du 27 février 1884, de L. Vignon et C°, cédé à Casella et C°. — Procédé de préparation de couleurs azoïques rouge-orangé et violettes par l'action des composés diazoïques sur les acides α -naphtoldisulfureux	612
32564 du 1 ^{er} février 1885, de la Société bâloise. — Procédé de préparation	

	Pages
d'acides phthaliques chlorés, et notamment d'acide tétrachlorophthalique, et de leurs anhydrides	279
32829 du 4 mars 1885, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation de rosanilines violettes et bleues par l'action du mercaptan méthylque perchloré sur les amines tertiaires	429
32830 du 5 mars 1885, addition au brevet 30648, de O. Gürcke. — Procédé de préparation de galléines et céroléines chlorées	514
32914 du 27 novembre 1884, de M. Ulrich, cédé à Haarmann et Reimer. — Procédé de préparation de l'aldéhyde méthoxyparanitrobenzoïque et de l'acide férulique en vue d'obtenir la vanilline	271
32964 du 19 avril 1884, de la fabrique Beyer et Kegel de Leipzig. — Procédé de dédoublement de l'acide β -naphtolsulfureux d'Armstrong en deux acides naphtolmonosulfureux isomères	605
33064 du 6 mai 1885, addition au brevet 30329 de H. Müller, cédé à la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'aldéhydes benzoliques substituées et d'indigo substitué.	206
33088 du 20 janvier 1885, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation de benzidinesulfone et de ses acides sulfoconjugués, et de couleurs azoïques qui en dériveut.	524
33229 du 17 janvier 1885, de A. Scheidel. — Procédé de préparation de la vanilline par le corps appelé olivile, résine de l'olivier	272
33635 du 10 mai 1885, addition au brevet 29939, de von Heyden. — Procédé de préparation d'acides salicyliques substitués.	263
33857 du 4 juillet 1884, de Leonhardt et C° et Rud. Schulz. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'acide α -monosulfureux du β -naphtol de Bayer.	601
33916 du 19 avril 1884 de la fabrique Beyer et Kegel de Leipzig. — Procédé de séparation d'un mélange d'acides β -naphtoldisulfureux	613
34234 du 5 avril 1885, de Ch. Rudolph. — Procédé de préparation de la paratoluidine par le chlorure de benzyle paranitré.	225
34463 du 24 juillet 1884, de l'usine de Höchst, cédé à la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de couleurs violettes et bleues du groupe rosanlique.	426
34607 du 9 avril 1884, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs du groupe de la rosaniline par l'action du formiate de méthyle perchloré sur les amines aromatiques tertiaires en présence d'agents de condensation	428
34854 du 5 mai 1885, d'Otto Witt. — Procédé de séparation des isomères contenus dans la xylidine commerciale	277
35019 du 15 janvier 1884, de la Fabrique francfortoise Gans et C°. — Procédé de préparation d'un acide β -naphtylaminedisulfureux et de l'acide β -naphtoldisulfureux correspondant	578
35211 du 16 août 1884, de C. Fahlberg et les héritiers d'Adolf List. — Procédé de fabrication du sulfinide benzoïque, appelé aussi acide anhydro-orthosulfaminebenzoïque ou saccharine	259

	Pages
35717 du 16 août 1884, de C. Fahlberg et les héritiers d'Adolf List. — Procédé de préparation de sulfinide benzoïque par l'acide sulfobenzoïque	250
35933 du 9 décembre 1885, de C. Fahlberg et les héritiers d'A. List. — Procédé de préparation de sels de saccharine et d'alcaloïdes organiques.	260
36014 du 24 septembre 1885, de A. Scheidel, cédé aux fils de C. F. Böhringer. — Préparation d'orthonitroamidoparaméthoxy ou puraéthoxybenzol par l'action de l'ammoniaque sur la mononitrométhyl ou éthylhydroquinone.	205
36289 du 2 décembre 1885, de L. Heffter. — Procédé de préparation d'alizarine sèche, qui, avec l'eau, se résolve en une pâte de la nature de l'alizarine	671
36491 du 1 ^{er} mars 1884, 2 ^e addition au 3229, pris par L. Cassella sous le n° F 1964 et cédé à l'usine de Hochst. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'acide β-naphtoldisulfureux formant la principale partie du sel G du brevet 3229	613
36760 du 21 octobre 1885, du Dr R. J. Petri. — Procédé de préparation d'une couleur verte par nitration des couleurs phénoliques de Liebermann	173
36827 du 22 janvier 1886, de Piper et Rotten. — Préparation d'alcool méthylique exempt d'acétone avec l'esprit de bois brut	361
36900 du 11 mars 1886, de Dahl et C°. — Procédé de préparation de rosanilines bleues solubles à l'eau par l'action des diamines de la série benzénique sur la rosaniline, et d'oxydation sur le fibre des nuances obtenues avec ces couleurs.	433
37067 du 10 décembre 1885, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de fabrication de couleurs vert bleuâtre et notamment des sulfodérivés de pseudorosanilines benzylées	434
37075 du 31 mars 1886, de L. Landsberg, cédé à Haarmann et Reimer. — Procédé de fabrication d'aldéhyde métachloroparanitrobenzoïque et par celle-ci d'aldéhyde métaméthoxyparanitrobenzoïque, dans le but de préparer la vanilline	271
37730 du 18 mars 1886, de A. Kern. — Procédé de préparation des chlorures dialkylamidothiobenzoïques, et des acides correspondants, et des tétralkyldiamidothiocétones par le chlorure sulfocarbonique et les amines tertiaires aromatiques.	429
37931 du 18 février 1886, de Dahl et C°. — Procédé de préparation des acides disulfoconjugués de la mono, di et tribenzylrosaniline	430
37932 du 2 mars 1886, de Wülfing. — Procédé de séparation de la paratoluidine dans les mélanges de para et d'orthotoluidine	230
37934 du 20 avril 1886, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'une nouvelle couleur jaune, la galloflavine, par l'acide gallique	267
38052 du 8 juin 1886, addition au 31240, des successeurs de von Heyden. — Perfectionnements dans le procédé de préparation des acides carbonaphtoliques (oxynaphtoïques)	641
38281 du 2 septembre 1885, de O. Gürcke et Chr. Rudolph. — Procédé de préparation de l'acide naphtalinetrisulfureux, et sa transformation en acide naphtoldisulfureux	556

	Pages
38417 du 18 janvier 1886, de Remy et Ehrhardt. — Procédé d'obtention d'anthracène à haut titre par les mélanges contenant de l'anthracène	665
38424 du 31 mars 1886, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation d'acides naphtylaminesulfureux substitués et de naphtylamines substituées.	572
38433 du 5 juin 1886, addition au 29060, de la Fabrique badoise. — Perfectionnements dans le procédé de préparation des auramines	336
38454 du 7 février 1886, de C. Leverkus et fils. — Procédé de préparation d'alizarine pulvérulente, qui se laisse facilement transformer en pâte	671
38664 du 17 février 1886, de la Fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation d'acide benzidinemonosulfureux et de couleurs azoïques par le dérivé tétrazoïque de cet acide	525
38742 du 30 mai 1886, 2 ^e addition au 29939, de van Heyden. — Perfectionnements au procédé de préparation d'acide salicylique, d'acides salicyliques substitués et des homologues des acides dénommés.	263
38784 du 12 mars 1886, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de dérivés de l'indol par les combinaisons des hydrazines aromatiques avec les acétones et aldéhydes, au moyen des agents enlevant l'ammoniaque.	302
38789 du 16 mai 1886, de l'usine de Höchst. — Procédé de transformation des tétraméthyl et tétréthyldiamidobenzophénones en acides mono et disulfoconjugués	431
38973 du 23 avril 1886, de Nencki et les successeurs de von Heyden. — Procédé de préparation des éthers salicyliques des phénols et naphtols, dits salols	265
39074 du 2 juillet 1886, de la Fabrique badoise. — Procédé de transformation des diamidobenzophénones tétralkylées en dérivés correspondants de la thiobenzophénone.	430
39184 du 11 août 1886, de la fabrique chimique Hofmann et Schoetensack. — Procédé de préparation des salols	264
39381 du 5 septembre 1886, de Ludwig Fried. Roser. — Procédé de préparation du dinitrodibenzyle	340
39925 du 15 avril 1886, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation d'un nouvel acide β -naphtylaminesulfureux	571
39947 du 19 septembre 1886, de L. Limpach. — Procédé de séparation de la xylidine brute en ses isomères importants pour la technique des couleurs.	277
40310 du 7 novembre 1886, de F. Stolz, cédé à la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de couleurs du groupe de la rosaniline, par condensation de l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec les hydrocarbures	422
40372 du 7 septembre 1886, de H. M. Baker. — Procédé de fabrication du bleu de résorcine	195
40374 du 22 octobre 1886, de la Fabrique badoise, addition au brevet 39074. — Procédé de transformation de la tétraméthyl ou tétréthyldiamido-benzophénone en dérivés correspondants de la thiobenzophénone.	430
40375 du 24 octobre 1886, de E. Jacobsen, cédé à la Fabrique badoise. —	

	Pages
Procédé de fabrication d'une couleur appelée styrogallol, par l'acide gallique ou le tannin.	248
40379 du 25 novembre 1886, de Kalle et C°. — Procédé de préparation des dérivés nitrosés des amines secondaires aromatiques	132
40424 du 13 janvier 1887, de A. Wülfing. — Procédé de séparation de la paratoluidine de ses mélanges avec l'orthotoluidine et l'aniline.	231
40571 du 23 décembre 1885, de la Schöllkopf C°. — Procédé de préparation d'un nouvel acide naphtholdisulfureux et de couleurs qui en dérivent.	591
40889 du 7 novembre 1886, de M. Nencki et J. Berlinerblau. — Procédé de préparation d'indol et de méthylcétol	302
40893 du 7 décembre 1886, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation d'acides naphtoltrisulfureux et dioxy naphtalinedisulfureux	633
41505 du 17 décembre 1886, addition au 39925, de la fabrique F. Bayer et C°. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'acide β -naphthylamine- δ -monosulfureux	571
41514 du 25 février 1887, de Ewer et Pick. — Procédé de préparation de résorcine sulfurée (thiorésorcine).	196
41518 du 3 avril 1887, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'une combinaison soluble à l'eau, de naphthazarine et de sulfites, et d'obtention de tons noirs ou gris au moyen de celle-ci ou de la naphthazarine.	639
41751 du 10 avril 1887, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation d'amidobenzophénones dialkyées	371
41929 du 27 mars 1887, de H. Baum, cédé à la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation de pararosanilines par les bases paranitrobenzylées et les sels haloïdes des bases aromatiques	421
41934 du 25 janvier 1887, d'Ewer et Pick. — Procédé de préparation d'un acide α - α -naphtolmonosulfureux, d'une α - α -dioxy naphtaline et de ses acides mono et disulfureux.	610
41957 du 4 septembre 1886, de Dahl et C°. — Procédé de préparation et de séparation d'un nouvel acide α -naphthylaminedisulfureux	576
42006 du 21 mai 1887, de J. R. Geigy. — Procédé de préparation de bases diamidotiphényles substituées dyssymétriquement	522
42053 du 15 avril 1887, de la Société par actions de la Fabrique chimique de Hambourg. — Procédé de purification de l'anthracène brut	664
42112 du 22 septembre 1886, de L. Cassella et C°. — Procédé de préparation d'un nouvel acide naphtolmonosulfureux	606
42261 du 30 juin 1886, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation d'un acide dioxy naphtalinemonosulfureux	632
42272 du 1 ^{er} janvier 1887, 2 ^e addition au 39925, de la fabrique F. Bayer et C°. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de l'acide β -naphthylamine- δ -monosulfureux	572
42273 du 23 janvier 1887, 3 ^e addition au 39925, de Bayer et C°. — Même titre que le précédent.	572

	Pages
42853 du 2 août 1887, addition au 41751, de l'usine de Höchst. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de diphenylcétones ou naphtylphénylcétones dialkylamidées	329.
42874 du 30 juin 1887, d'Ewer et Pick. — Procédé de préparation d'un acide monosulfureux de l'acetonaphthalide et sa transformation en acide α -naphtylaminésulfureux	565
43515 du 25 juin 1887, de la fabrique F. Bayer. — Procédé de préparation de l'orthonitrophénol.	162
43713 du 22 juillet 1887, addition au 38973, de Nencki et von Heyden. — Perfectionnement dans le procédé de préparation des salols	265
43740 du 22 septembre 1886, de L. Cassella et C°. — Procédé de préparation d'un acide naphtylaminemonosulfureux	570
44002 du 13 novembre 1887, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine	490
44077 du 27 octobre 1887, 2 ^e addition au 41751, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de diamidobenzophénones tétralkylées	329
44079 du 15 mars 1887, de L. Cassella et C°. — Procédé de préparation d'un nouvel acide disulfureux du β -naphtol	614
44209 du 29 septembre 1887, de L. Cassella et C°. — Procédé de préparation des sulfodérivés de bases oxydiphényliques éthérifiées et de transformation de ces sulfodérivés en bases correspondantes	146
44238 du 4 août 1887, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de dialkylamidobenzamides mono et disubstituées	256
44248 du 7 janvier 1887, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de séparation de l'acide appelé β -naphtylamine- β -monosulfureux de l'acide appelé β -naphtylamine- β -sulfureux	570
44249 du 12 janvier 1887, addition au précédent. — Même titre	570
44268 du 25 août 1887, de L. Reese. — Procédé de préparation du bleu de phthalimide	499
44770 du 1 ^{er} novembre 1887, de L. Cassella et C°. — Addition au brevet 44209. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de bases oxydiphényliques	146
44779 du 10 janvier 1888, de la fabrique Bayer et C°. — Perfectionnements dans le procédé de préparation des acides mono et disulfureux de la benzidine et de la tolidine	525
44784 du 9 février 1888, addition au 33088, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation de la tolidinesulfone et de ses dérivés mono et disulfoconjugués	532
44792 du 18 mars 1888, de la Société pour l'Industrie chimique, cédé à la Fabrique badoise. — Procédé de préparation du métamidophénol et des métamidophénols alkylés.	174
45221 du 4 juin 1887, de L. Cassella et C°, addition au brevet 42112. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de l'acide β -naphtolmono-sulfureux F	607

45229 du 23 octobre 1887, d'Ewer et Pick. — Procédé de préparation d'un nouvel acide naphtalinedisulfureux, et sa transformation en dioxynaphtaline	554
45263 du 14 février 1888, addition au 44002, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine	502
45549 du 4 novembre 1887, d'Ewer et Piek. — Procédé de préparation d'une naphtène-diamine	547
45776 du 16 mars 1888, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation d'un nouvel acide α -napholdisulfureux	615
45788 du 18 novembre 1887, addition au 45549, d'Ewer et Pick. — Procédé de préparation de naphtènediamines	548
45806 du 8 juin 1888, de Kalle et C°. — Procédé de préparation d'amido-benzhydrols mono et dialkylés	331
45827 du 30 novembre 1887, 2 ^e addition au 44209, de L. Cassella et C°. — Perfectionnements dans le procédé de préparation des bases oxydiphénoliques	146
45940 du 17 mai 1888 de G. C. Zimmer. — Procédé de préparation d'acide phényl- β -naphthylaminesulfureux, cédé à la Société par actions de Berlin	573
46252 du 13 janvier 1888, de A. Leonhardt et C°. — Procédé de préparation de couleurs par l'acide paranitrocrésylsulfureux	218
46307 du 16 août 1888, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation d'acide α -naphtol- α -monosulfureux par l'acide naphtionique	599
46354 du 3 mai 1888, 2 ^e addition au brevet 44002, de la Fabrique badoise. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine	503
46384 du 18 août 1888, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs vertes et vert bleuâtre de la série du vert malachite	377
46654 du 19 août 1888, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de dérivés sulfuriques bleus et verts du bleu d'alizarine	677
46711 du 23 mars 1888, de L. Casella et C°, cédé à la Société par actions de Berlin et à la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation d'une nouvelle couleur rouge	578
46756 du 29 août 1888, 2 ^e addition au brevet 38973, de von Nencki et les successeurs de von Heyden. — Perfectionnement dans le procédé de préparation des salols	266
46807 du 29 avril 1888, 3 ^e addition au brevet 41002, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine	503
46869 du 3 mai 1888, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de méta-oxydiphénylamine ou de métaoxyphénylcrésylamine	146
47187 du 4 décembre 1888, d'Espenschied. — Procédé de préparation de l'aldéhyde benzoïque	252
47252 du 20 octobre 1888, addition au brevet 46654, de la Fabrique badoise.	

	Pages
— Perfectionnements dans le procédé de préparation de dérivés sulfu- riques bleus et verts du bleu d'alizarine	680
47451 du 18 mars 1888, 4 ^e addition au brevet 44002, de la Fabrique badoise.	
— Perfectionnements dans le procédé de préparation des couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine	504
47599 du 3 juillet 1888, de A. Baur. — Procédé de préparation du musc artificiel	323
47816 du 15 décembre 1888, de la Société pour l'industrie chimique. — Pro- céde de préparation du β - δ -amidonaphthol	594
48053 du 6 novembre 1888, de la fabrique chimique de Grünau, Landshoff et Meyer. — Procédé de séparation des naphtalines disulfites	554
48151 du 1 ^{er} février 1889, addition au brevet 44792, de la Fabrique badoise. — Perfectionnements dans le procédé de préparation de métamidophé- nois alkylés	174
48356 du 14 novembre 1888, des successeurs de von Heyden. — Procédé de préparation d'acide paroxybenzoïque	263
48367 du 3 juillet 1888, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de la rhodamine	506
48491 du 13 novembre 1888, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de pré- paration de couleurs nitrosées vertes	261
48523 du 13 octobre 1888, de l'usine de Hochst. — Procédé de préparation de couleurs vertes ou vert bleuâtre de la série du vert malachite	379
48528 du 20 décembre 1888, addition au brevet 46252, de Leonhardt et C°. — Procédé de préparation de couleurs par l'acide paranitrocresylsulfureux .	218
48583 du 12 février 1889, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation du sulfinide de l'acide méthylbenzoïque (methylsaccharine)	260
48709 du 24 mars 1889, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de prépara- tion de l'oxyde de diamidodiphénylène	523
48722 du 17 octobre 1888, de E. Fischer. — Procédé de préparation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque par le chlorure d'orthonitrobenzyle	254
48731 du 1 ^{er} février 1889, 5 ^e addition au brevet 44002, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de couleurs du groupe de la métamidophénolphthaléine	505
48928 du 12 janvier 1889, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de prépara- tion de dérivés du diamidotriphénylméthane substitués dyssymétrique- ment et de leurs sulfodérivés	376
48980 du 14 avril 1889, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation d'un dérivé imidé de la fluorescéine	508
49008 du 11 avril 1889, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de dérivés pyridiques et quinoléiques de la rosaniline	433
49057 du 1 ^{er} septembre 1889, addition au brevet 48367, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparations de couleurs par le chlorure de fluorescéine .	506
49060 du 1 ^{er} décembre 1888, de A. Leonhardt et C°. — Procédé de prépara- tion de métamidophéninois	175

	Pages
49075 du 29 janvier 1889, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation d'éthers formylparamidophénoliques.	175
49149 du 24 avril 1889, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de couleurs oxycétioniques tirant sur mordants.	328
49448 du 13 février 1889, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation d'un amido- α -naphtol par l'acide naphtalidinesulfureux.	594
49850 du 11 mars 1889, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de la flavéosine.	509
49357 du 13 janvier 1889, de O. N. Witt. — Procédé de préparation d'acides amido- β -naphtoldisulfureux et $\alpha\beta$ -dioxynaphtaledisulfureux . . . , .	621
49970 du 26 février 1889, de Geigy et C°. — Procédé de préparation de couleurs du triphénylméthane tirant sur mordants.	466
50077 du 5 février 1889, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation d'acides thionaphtolsulfureux.	625
50140 du 9 mai 1889, addition au brevet 48709, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation d'oxyde de diamidotoluylène.	531
50142 du 1 ^{er} juin 1889, addition au brevet 47816, de la Société bâloise. — Procédé de préparation du diméthyl- α -amidonaphtol	597
50164 du 21 octobre 1888, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation du dérivé monosulfococonjugué du bleu d'alizarine par l'acide anthraquinone- α -disulfureux.	676
50177 du 10 janvier 1889, de N. Juvalta, cédé à Kern et Sandoz. — Procédé de préparation d'acides phthaliques chlorés, bromés et iodés	281
50341 du 1 ^{er} juin 1889, des successeurs de von Heyden. — Perfectionnement dans le procédé protégé par les brevets 31240 et 38052, pour la préparation de l'acide β -naphtolcarbonique	642
50411 du 6 février 1889, de la fabrique de Grünau. — Perfectionnements dans la préparation de l'acide α -naphthaline- α -sulfureux	550
50450 du 28 mai 1889, 1 ^{re} addition au 49159, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans le procédé de préparation de couleurs oxycétioniques tirant sur mordants.	332
50451 du 28 mai 1889, 2 ^e addition au brevet 49149, de la Fabrique badoise, même titre que le précédent.	332
50506 du 5 avril 1889, de O. W. Witt — Procédé de préparation de l'acide $\alpha\beta$ -dioxynaphtaline- β -sulfureux.	632
50613 du 13 février 1889, addition au brevet 50077, de la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation de sels d'un nouvel acide thionaphtolsulfureux.	626
51348 du 27 juillet 1889, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs basiques du groupe de la métamidophénolbenzéine (rosin-damines)	512
51478 du 1 ^{er} septembre 1889, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé d'impression et de teinture par la nitroso ou dinitrosodioxynaphtaline 1-8. . .	634
51715 du 5 janvier 1889, de Dahl et C°. — Procédé de préparation d'un acide α -oxynaphtoquesulfureux et matières colorantes azoïques dérivées . . .	641

	Pages
51983 du 15 décembre 1888, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation de rhodamines succiniques	510
52030 du 21 août 1889, addition au brevet 51348, de l'usine de Höchst. — Perfectionnements dans la préparation des couleurs basiques du groupe de la métamidophénolbenzéine (rosindamine)	512
52139 du 26 avril 1889, de Gilliard, P. Monnet et Cartier. — Procédé de préparation de couleurs contenant du soufre par les phthaléines.	487
52211 du 3 septembre 1889, de The Clayton Anilin C°. — Procédé de préparation de phthaléines du phénol nitrées	473
52724 du 16 septembre 1888, d'Euer et Pick. — Procédé pour préparer un nouvel acide naphtylamine- α - β -disulfureux et un acide naphtol- α - β -disulfureux correspondant	579
52839 du 23 septembre 1888, de la fabrique Bayer et C° et la Société par actions de Berlin. — Procédé de préparation du diamidophénylcrésyle.	529
53023 du 7 septembre 1889, de l'usine de Höchst — Procédé de préparation des acides amidonaphtholdisulfureux et amidodioxynaphthalinesulfureux	622
53076 du 7 septembre 1889, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation d'acides amidonaphtolmonosulfureux.	609
53282 du 13 avril 1889, de Dahl et C°. — Procédé de préparation de dinitrobenzylbenzidine ou tolidine et leur transformation en diamidobenzylbenzidine ou tolidine.	522
53308 du 19 octobre 1889, 2 ^e addition au brevet 48367, de l'usine de Höchst. — Matières colorantes dérivées du chlorure de fluorescéine.	507
53343 du 21 juin 1889, de P. Seidler. — Préparation d'un acide sulfo- β -naphtoïque.	641
53436 du 12 décembre 1888, 2 ^e addition au brevet 33088, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation de la diamidophénylcrésylsulfone et de ses dérivés mono et disulfoconjugués	530
53649 du 12 novembre 1889, de The Clayton Anilin C°. — Procédé pour séparer deux acides phénylnaphthylaminesulfureux isomères	573
53671 du 26 mars 1890, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation du cinnamate d'éthyle	313
53915 du 15 septembre 1889, addition au brevet 51478, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé de préparation d'une nitrosodioxynaphthaline	634
53934 du 30 mars 1889, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de l'acide naphtolsulfamidosulfureux	618
54085 du 8 août 1889, de la fabrique F. Bayer et C°. — Matières colorantes du groupe des phthaléines préparées avec l'acide dioxybenzolbenzoïque et ses dérivés substitués	505
54112 du 23 juillet 1889, de R. Hirsch, à Berlin. — Procédé de séparation de la benzidine, méthylbenzidine et tolidine	530
54390 du 30 avril 1890, 2 ^e addition au brevet 17695, de la Fabrique badoise. — Perfectionnement dans la transformation du bleu d'alizarine en combinaison soluble.	675
54684 du 3 avril 1890, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de la rhodamine	506

	Pages
54997 du 17 juin 1890, de la Société badoise. — Matières colorantes rouges du groupe des rhodamines succiniques	510
55094 du 10 avril 1884, de la Fabrique badoise. — Procédé de transformation de l'acide naphtoldisulfureux à du brevet 45776 un acide naphtosultonesulfureux à du brevet 52724.	616
55126 du 19 avril 1890, 2 ^e addition au brevet 51478, de la fabrique Bayer et C°. — Procédé d'impression et de teinture avec la nitroso-2-6 dioxy-naphtaline	635
55204 du 27 octobre 1889, de Leonhardt et C°. — Procédé de préparation d'une dioxynaphtaline	635
55404 du 8 novembre 1889, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de l'amidonaphtol 1-8.	595
55565 du 7 mars 1890, de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation du diamidodiphénylméthane	331
55621 de l'usine de Höchst. — Procédé de préparation de couleurs vert bleuâtre de la série du vert malachite	380
56018 du 17 mai 1889, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de matières colorantes du groupe de la métamidophénolphthaléine	513
56058 du 1 ^{er} février 1890, de Koch à Marburg. — Préparation d'un nouvel acide naphtoltrisulfureux et d'un anhydride interne, l'acide naphtosultonedisulfureux.	620
56298 du 15 janvier 1890, de L. Cassella et C°. — Procédé pour préparer des couleurs basiques rouges avec la fluorescéine.	508
56506 du 6 avril 1890, de la Société de St-Denis. — Préparation de matières colorantes dérivées de la fluorescéine	508
56563 du 20 janvier 1890, de la fabrique de Grünau. — Procédé pour préparer un acide mono et disulfureux de l' α -naphthylamine	566
57023 du 15 juillet 1890, d'Immersheimer à Würzburg. — Préparation de l'acide nitro- β -naphthylamine- α -sulfureux	572

BREVETS EN INSTANCE

DONT NOUS N'AVIONS PAS ENCORE LES NUMÉROS DÉFINITIFS

B 9514 du 9 avril 1889, de la Fabrique badoise. — Procédé pour préparer l'acide napthylamine- α -sulfureux.	579
B 9553 du 26 avril 1889, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'un nouvel acide naphtosultonesulfureux.	617
B 10457 du 21 février 1890, de la Fabrique badoise. — Préparation d'un acide α -naphtolsulfureux.	603
B 10876 du 12 juillet 1890, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation d'un acide amidonaphtoxylacétique et de son dérivé sulfoconjugué	597
B 10893 du 18 juillet 1890, de la Fabrique badoise. — Préparation d'acides sulfoconjugués de l'amidonaphtol 1-8	610

	Pages
B 10958 du 3 août 1890, de la Fabrique badoise. — Procédé de préparation de la dioxynaphtaline 2-3	631
B 11029 du 26 avril 1890, de H. Baum à Francfort. — Procédé de préparation de l'acide $\beta^1\text{-}\beta^4$ -naphtaledisulfureux.	554
C 3063 du 5 octobre 1889, de L. Cassella et C°. — Procédé de préparation de l'acide γ -amidonaphtolsulfureux	610
C 3198 du 20 février 1890, de The Clayton Anilin C°. — Procédé de préparation des deux acides orthocrésyl- β -naphtylaminesulfureux isomériques	574
C 3414 du 28 avril 1890, de L. Cassella et C°. — Procédé de préparation de l'acide diaminonaphtaline- β -disulfureux	582
D 4121 du 28 décembre 1889, de Dahl et C°. — Procédé pour préparer un acide dioxynaphtalinesulfureux par l'acide α -naphtylamine disulfureux	632
E 2619 du 1 ^{er} novembre 1889, d'Ewer et Pick. — Procédé pour séparer l'acide $\alpha^1\text{-}\alpha^3$ -naphtaledisulfureux d'avec un acide isomère engendré simultanément	553
F 2636 du 30 novembre 1889, de A. Trillat. — Procédé de préparation de l'aldéhyde formique	363
F 4569 du 2 février 1890, de la fabrique Bayer et C°. — Préparation d'un acide α -naphtoltrisulfureux.	620
F 4708 du 11 avril 1890, de l'usine de Höchst. — Procédé de production des matières colorantes noires de l'amido-flavopurpurine et de l'amido-anthrä-purpurine.	676
F 4757 du 8 mai 1890, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation d'acide alizarinedisulfureux.	682
F 4801 du 15 janvier 1891, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation de nouveaux dérivés de l'alizarine	683
F 4807 du 12 juin 1890, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation d'une couleur dérivée du bordeaux d'alizarine.	633
F 4885 du 22 août 1890, de la fabrique F. Bayer et C°. — Nouveaux dérivés de l'alizarine et des pigments de la même famille.	682
F 4897 du 26 juillet 1890, addition au brevet F 4807, de la fabrique F. Bayer et C°. — Matières colorantes dérivées des couleurs analogues au bordeaux d'alizarine.	683
F 5059 du 2 novembre 1890, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation de l'acide 1-8-dioxynaphtalinesulfureux.	633
F 5064 du 8 novembre 1890, de la fabrique F. Bayer et C°. — Procédé de préparation de l'oxyflavopurpurine et de l'oxyanthrapurpurine	634
H 10039 du 17 mai 1890, des successeurs de von Heyden. — Préparation d'acides dioxynaphtalinecarboniques suivant les procédés des brevets 31240 et 38052	641
H 10104 du 1 ^{er} juin 1890, de R. Hirsch à Berlin. — Procédé de préparation de l'éther diphenyle, de l'oxydiphenyle et de leurs homologues.	528
H 10140 du 25 juin 1890, de R. Hirsch. — Procédé de préparation de deux nitro- β -naphtylamines	544

	Pages
L 5528 du 26 juin 1889, de A. Leonhardt et C°. — Procédé pour préparer les tétralkyldiamidodiphénylméthanes.	325
L 5765 du 2 décembre 1889, de A. Leonhardt et C°. — Procédé de préparation des oxydes de tétralkyldiamidodiphénylméthane.	333
L 5766 du 2 décembre 1889, de A. Leonhardt et C°. — Procédé de préparation de couleurs rouges basiques du groupe des pyrones	333
L 6271 du 21 septembre 1890, de Lange, d'Amersfoort. — Procédé de préparation de l'acide éthénylnaphtènediaminesulfureux	583
M 7325 du 22 juin 1890, de W. Majert. — Matières colorantes rouges basiques obtenues avec l'acide phthalique et les métaphénylénediamines alkylées.	509
M 7403 du 25 juillet 1890, de W. Majert. — Procédé de préparation de rhodamines acides	504
S 4726 du 4 avril 1890, de P. Seidler à Huddersfield (Angleterre). — Procédé de préparation d'un dérivé disulfoconjugué de l'acide α -oxy-naphtoïque	641
S 4934 du 15 août 1890, de la Société de St-Denis. — Procédé de préparation de matières colorantes bleu verdâtre avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol et la paratoluidine	376
T 2923 du 2 novembre 1890, de Tauber à Berlin. — Procédé de préparation du diamidocarbazol et du diamidodiméthylcarbazol	527

TABLE DES PLANCHES

PLANCHE 1.

Figure 1, d'après Lunge. — Cornue verticale pour 25 tonnes de goudron (v. p. 70).

Figure 2, d'après Lunge. — Coupe de cette cornue au niveau de la grille.

Figure 3. — Coupe de cornue de la Compagnie parisienne (v. p. 71).

Figure 4. — Cornue verticale à feu nu (v. p. 72).

PLANCHE 2.

Les figures 5 et 6 représentent, d'après Schulze, les cornues horizontales plus spécialement en usage en Allemagne, et aussi en France. Elles sont construites en tôle, et on peut, par exemple pour 330 à 350 quintaux de goudron, leur donner 7 mètres de long sur 2 de hauteur.

PLANCHE 3.

Figures 7 et 8. — Serpentins (v. p. 72); *b* représente le tube d'arrivée de la vapeur, pour éléver la température de l'eau quand distillent les produits lourds; le robinet *a* permet de faire arriver dans le serpentin de la vapeur sous pression dans le cas d'obstruction des tuyaux.

Figure 9. — Serpentin plus simple (v. p. 72).

Figure 10. — Laveur et épurateur du gaz qui se dégage du goudron (v. p. 73).

Figures 11 et 12. — Filtres-presse à anthracène (v. p. 80).

PLANCHE 4.

Figure 13. — Appareil Perkin, employé pour la purification de l'anthracène (v. p. 80).

PLANCHE 5.

Figure 14. — Appareil à filtrer l'anthracène (v. p. 80).

Figures 15 et 16. — Cornue à sublimer l'anthracène (v. p. 81).

PLANCHE 6.

Figure 17. — Serpentin et condensateur reliés à la cornue à goudron (v. p. 74); le tuyau *F* est relié aux pompes à vide.

Figures 18, 19 et 20. — Appareil Behrens, pour décomposer par la chaleur les huiles lourdes; la légende est dans le coin gauche de la planche (v. p. 82).

Figure 21. — Appareil de la Compagnie parisienne du gaz pour le même objet; la légende le concernant est la deuxième de droite.

PLANCHE 7.

Figure 22. — Mélangeur pour battage des huiles légères avec l'acide sulfurique (v. p. 75).

Figure 23. — Cuve à lavage des huiles légères avec l'eau pour enlever l'acide (v. p. 76).

Figures 24, 25 et 26. — Appareil Coupier pour l'extraction de la benzine pure (v. p. 94).

Figures 27, 28 et 29. — Colonne Savalle pour le même usage. La figure 29 représente l'appareil de contrôle avec le distributeur à robinet pour les divers produits de la distillation.

Figure 30. — Cornues à huile légère (v. p. 76).

PLANCHE 8.

Figure 31. — Appareil primitif de Mansfield pour la rectification des benzines (v. p. 94).

Figure 32. — Traitement des huiles à phénols par la soude (v. p. 77).

Figure 33. — Fabrication du phénol pur (v. p. 159).

Figure 33 bis. — Cristallisoirs à phénol (v. p. 158); les cônes en métal sont placés dans des caisses que traverse un courant d'eau fraîche : une fois le phénol égoutté, on le fait fondre en faisant arriver dans les caisses de la vapeur.

Figure 34. — Sublimation de la naphthaline (v. p. 79).

PLANCHE 9.

Figure 35. — Appareil à préparer la nitrobenzine par l'acide sulfurique et le nitrate de soude (v. p. 98).

Figure 36. — Appareil à nitrobenzine, d'après Schulze (v. p. 98).

Figure 37. — Autre appareil usité en Allemagne (v. p. 98).

Figures 38 et 39. — Appareil de la Phényline ; cet appareil était en outre muni d'un thermomètre pour surveiller l'échauffement des liquides.

Figure 40. — Appareil à lavage de la nitrobenzine (v. p. 99); la nitrobenzine, entraînée, se rassemble dans la troisième bâche et peut être récupérée.

PLANCHE 10.

Figure 41. — Appareil primitif de Mansfield, pour nitrer la benzine, au début de la fabrication de l'essence de mirbane (v. p. 97).

Figure 42. — Cuve à lavage de nitrobenzine, modèle usité en Allemagne (v. p. 99); le tuyau libre est relié aux robinets de vidange des appareils à nitrobenzine des figures 36 ou 37.

Figure 43, avec légende au-dessous. — Colonne de Lunge pour absorber les vapeurs nitreuses formées pendant la fabrication de la nitrobenzine, au moyen d'un courant d'eau circulant sur des plateaux. A la Phényline, on employait une colonne analogue chargée de briques, sur lesquelles coulait un filet d'acide sulfurique, qui était récolté au bas de la colonne. Le regard, muni à chaque extrémité d'une plaque de verre, sert à vérifier si les gaz qui sortent de la colonne sont bien incolores.

Figure 44. — Cornue à aniline (v. p. 117 pour la légende).

Figure 45. — Cornue à rectifier l'aniline (v. p. 119); la légende occupe le coin droit de la planche.

PLANCHE 11.

Nous avons réuni les divers types d'autoclaves usités dans la fabrication des couleurs d'aniline.

Les figures 46 et 47, avec légendes, représentent ceux en usage pour la préparation de la diméthylaniline et de la diphenylamine, d'après le rapport de M. Wurtz sur les matières colorantes à l'Exposition de Vienne.

Comme l'émaillage de pareilles pièces est très coûteux, M. Girard avait adopté la forme de la figure 52, dont la pièce intérieure seule est émaillée et peut être changée à volonté sans grands frais : on réunit les deux parties par un joint au plomb fondu.

La figure 51 représente un autoclave construit sur le même type par la maison Séraphin, avec une capacité intérieure de 1 et 2 litres, pour les laboratoires ; c'est un excellent modèle.

La figure 48 représente un modèle employé dans certains laboratoires allemands. La figure 49 donne la coupe des autoclaves généralement usités pour les fusions aux alcalis, sous une pression ne dépassant pas 4 à 5 atmosphères ; l'agitateur est mû mécaniquement.

La figure 50 représente un autoclave qui a été utilisé pour préparer des dérivés méthylés de phénols, du vert à l'iode, avec agitateur.

PLANCHE 12.

Figure 53. — Appareil de laboratoire pour benzines chlorées (v. p. 89).

Figure 54. — Appareil de laboratoire pour bromer par la vapeur de brome mélangé d'air en plus ou moins forte proportion (v. p. 161).

Figure 55. — Appareil pour la méthylation par le chlorure de méthyle (v. p. 453) ; le chlorure de méthyle se prépare dans le vase de droite et s'emmagsine dans le réservoir du milieu ; le niveau est gradué ; on en fait arriver ensuite la quantité voulue dans l'autoclave à gauche, qui est chauffé à la vapeur.

Figure 56. — Appareil à préparer le toluène bromé (v. p. 217).

Figure 57. — Appareil à cristallisation pour benzines chloronitrées (v. p. 102).

Figures 58 et 59. — Appareil pour la fabrication du nitrate de méthyle. Pour faire environ 80^g de nitrate de méthyle par jour, il fallait trois batteries semblables, en deux opérations. Chaque ballon de verre, d'une capacité de 18^{litres}, recevait 5^{kg}, 50 de nitrate de potasse ; on chauffait le bain-marie par un jet de vapeur barbotante, et, quand la température atteignait 80°, on faisait couler par le tube à entonnoir un mélange préparé d'avance de 2^{kg}, 300 alcool méthyllique et 6^{kg}, 200 acide sulfurique. Le nitrate de méthyle distillait, mélangé d'une petite quantité d'eaux acides qu'on séparait par décantation : il marquait de 21 à 22 B.

PLANCHE 13.

Cette planche, empruntée au *Traité des dérivés de la houille*, de Girard et de Laire, représente les appareils servant à la dissolution du rouge d'aniline brut (v. p. 440).

Le mélange de rouge brut et d'eau est chauffé à 130° environ (2 atmosphères) dans la chaudière *a*, qu'on voit figure 60, et dont les figures 63 et 65 représentent les deux extrémités ; la masse est remuée à l'aide de l'agitateur en hélice *b* ; en ouvrant alors la valve *d*, on fait monter le liquide dans le filtre *c*, fonctionnant de bas en haut ; le liquide se rend alors dans les cuves *f*, où il abandonne un premier dépôt, puis dans les cuves *g*, où il dépose encore, enfin dans les cristallisoirs *h* ; après quoi on le rassemble dans le réservoir *i*, d'où une pompe *j* le reprend et le refoule dans la chaudière pour une nouvelle extraction.

PLANCHE 14.

Figure 66. — Chambre d'oxydation pour le violet de méthyle (v. p. 449) ; ce dessin est reproduit d'après l'ouvrage de M. Villon.

Figure 67. — Chaudière à fusion alcaline pour la fabrication de l'alizarine.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
Introduction, notation atomique	1
Application à la chimie organique	9
Série aromatique	29
Des fonctions	39
Influence réciproque des substitutions	43
Des réactions pyrogénées	48
Composition des divers goudrons	56
Dédoublement pyrogéné des huiles lourdes	65
Traitement du goudron	67
Distillation	68
Traitement des huiles légères	75
Traitement des huiles moyennes	77
Traitement des huiles lourdes	78
Dosage de l'anthracène	83
 BENZINE	 87
Benzines chlorées	89
Fabrication de la benzine pure	94
NITROBENZINE	95
Dinitrobenzine	100
Trinitrobenzine	101
Nitrochlorobenzine	102
ANILINE	107
Nitranilines	112
Fabrication de l'aniline	116
Fabrication du chlorhydrate d'aniline	120
Acide sulfanilique	120
Amides de l'aniline	122
MÉTHYLANILINE	124
Diméthylaniline	126
Fabrication de la diméthylaniline	129
Nitrosodiméthylaniline	131
Nitrosométhylaniline	132
Ethylanilines	134
Benzylanilines	135

	Pages
DIPHÉNYLAMINE	140
Diphénylnitrosamine	141
Nitrodiphénylamine.	142
Amides de la diphénylamine.	144
Métyldiphénylamine	145
Autres bases dérivées de la diphénylamine	145
Triphénylamine.	147
PHÉNTLÉNEDIAMINES.	148
Triamidobenzine	152
PHÉNOL	156
Extraction du phénol	158
Essai de dosage du phénol.	159
Dérivés substitués du phénol.	160
Nitrophénols	162
Acide picrique	165
Acide isopurpurique.	170
Nitrosophénol	171
Amidophénols.	173
Acide phénolsulfureux.	179
Anisol	181
Phénétol.	182
Pyrocatechine.	186
Résorcine	188
Fabrication de la résorcine.	200
Hydroquinone.	204
Phloroglucine.	210
Acide pyrogallique	211
TOLUÈNE.	214
Toluènes chlorés	216
Toluènes bromés	217
Nitrotoluènes.	217
Toluidines.	220
Fabrication des toluidines	229
Dicrésylamines	233
Crésylénédiamines.	234
Acide crésylaminesulfureux	235
Crésylols	237
Nitrocrésylool	240
Orcine.	241
Orcéine	244
ORSEILLE.	245
Tournesol.	248
Isomères de l'orcine.	249
DÉRIVÉS BENZYLTIQUES.	250
Chlorure de benzyle.	250
Chlorure de nitrobenzyle.	251
Chlorobenzol.	251
Trichlorure de benzyle.	251
Alcool benzylque.	252
Aldéhyde benzoïque	253
Aldéhydes chlorobenzoïques	254
Aldéhydes nitrobenzoïques	256
Acide benzoïque	256

	Pages
Acides nitrobenzoïques	258
Acides amidobenzoïques	258
Acide sulfobenzoïque	258
Saccharine	259
Aldéhyde salicylique	261
Aldéhyde méthoxybenzoïque	262
Acide salicylique	262
Acide gallique	267
Styrogallol	268
Aldéhyde protocatéchique	269
Vanilline	269
Pipéronal	272
 XYLÈNES ET HOMOLOGUES	273
Nitroxylènes	274
Xylidine	276
Acide phthalique	277
Anhydride phthalique	278
Acides chlorophthaliques	279
Anhydrides thiophthaliques	281
Acétophénone	282
Acide phénylacétique	282
Acidephénylglycolique	282
Homologue des xylidines	282
 INDIGO ET SES DÉRIVÉS	284
Indol	300
Indoxyle	305
Oxindol	306
Dioxindol	307
Isatine	307
Phénylacétylène	310
Diisatogène	311
Aldéhyde cinnamique	311
Acide cinnamique	312
Acide orthonitrocinnamique	314
Coumarine	315
Dibromure d'acide orthonitrocinnamique	315
Acide phénylpropionique	316
Acide orthonitrophénylpropionique	316
Acide orthoamidophénylpropionique	317
Orthonitroacétophénone	318
Orthoamidoacétophénone	318
Monobenzilidèneacétone	319
Acide cinnamylformique	320
Dérivés substitués de l'indigotine	321
Indigopurpurine	321
Indofne	321
Rétrnindol	326
Indophénine	322
Diméthylindigotine	322
 BUTHYL TOLUÈNE, MUSC ARTIFICIEL	323

	Pages
DIPHÉNYLMÉTHANE	325
Auramine	334
Xanthone	337
Oxyxanthone	338
Euxanthone	338
Acide euxanthique	339
Jaune indien	339
HOMOLOGUES DU DIPHÉNYLMÉTHANE	340
Stilbène	348
Benzoïne	347
TRIPHÉNYLMÉTHANE	343
Crésyldiphénylemthane	344
Diamidotriphénylemthane	344
Diamidotriphénylecarbinol	345
Dioxytriphénylemthane	346
Benzamine	346
Tétr oxytriphénylemthane	346
Résorcinébenzéine	347
Orthocrésylobenzéine	347
Pyrogallolbenzéine	441
α -naphtolbenzéine	348
Tétraméthyldiamidotriphénylemthane	349
VERT MALACHITE	350
Sulfo du vert malachite	353
Dérivés substitués du vert malachite	355
Vert brillant	356
Dérivés substitués du vert brillant	357
Couleurs homologues	358
Verts benzylés	359
Vert de thiophène	359
Vert d'acide cantharique	359
Brevets sur les verts	380
Fabrication des verts	390
SÉRIE DE LA ROSANILINE	392
Leucaniline	393
Homoleucaniline	393
Pararosaniline	394
Rosaniline	396
Pseudorosaniline	396
Homologues de la rosaniline	398
Rosanisidine	398
Sulfofuchsine	399
Violets de méthyle	402
Violets benzylés	403
Violets de rosaniline	403
Sulfodérivés des violets	403
Verts de méthyle	404
Vert à l'aldéhyde	405
Bleus de rosaniline	406
Bleus de pararosaniline	408
Géranosine	408

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
Bleu Victoria	408
Brun Bismarck	409
BREVETS SUR LA SÉRIE DE LA ROSANILINE	410
FABRICATION DE LA ROSANILINE ET DE SES SELS	434
Préparation de la rosaniline	441
Séparation de la violaniline, de la mauvaniline, de la rosaniline et de la chrysotolidine	443
Violet Hoffmann	448
Vert à l'iode	448
Fabrication du violet de méthyle	453
Vert de méthyle	449
Bleus d'aniline	453
Bleus solubles	457
Bleus de diphenylamine	458
Procédé Coupiet	458
DÉRIVÉS OXYGÉNÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE	459
Trioxypyridophényméthane	459
Trioxycrésylphényméthane	459
Aurine	459
Acide rosolique	461
Coralline jaune	461
Acide rosolique de la fuchsine	463
Coralline rouge	463
Azuline	464
Pittacalle.	464
PHTALÉINES	466
Acide triphénylméthanecarbonique	469
Diphénylphtalide	469
Tétraméthyldiamidodiphénylphtalide	470
Vert de phtalyle	470
Paroxydiphénylphtalide	471
Phtaline du phénol	471
Phtaléine du phénol.	472
Benzolrésorcinéphtaléine	474
Benzolpyrogallolphtaléine	475
Phtaléine du crésol	475
Naphtolphtaléine	475
Hydroquinonephtaléine	475
Orcinephtaléine	476
α -résorcinéphtaléine	476
β -orcinephtaléine	476
Phloroglucinephtaléine	476
Dirésorcinéphtaléine.	476
Fluorescéine	478
Benzylfluorescéine.	479
Dérivés halogénés de la fluorescéine.	479
Auréosine C.	479
Monobromofluorescéine	479
Dibromofluorescéine	479
Tétrabromofluorescéine	481
Monoéthyléosine.	482
Diéthyléosine	482
Méthyléosine	482
Diiodofluorescéine	483

	Pages
Tétralodofluorescéine	483
Nitrofluorescéines	483
Dinitrodibromofluorescéines	483
Chlorophthaléines	484
Phloxine	486
Cyanosines	486
Rose Bengale	486
Erythrosine B	487
Cyclamine	487
Fabrication des matières colorantes du groupe de l'éosine	487
Dérivés analogues de la fluorescéine	498
Rhodamine	499
Dérivés azoïques de la rhodamine	511
Rosamines	511
Galléine	513
Céruleine	515
Jaune de quinoléine	515
DIPHÉNYLE ET CARBURES ANALOGUES	519
Benzidine	520
Dérivés sulfoconjugués de la benzidine	524
Dérivés méthylés de la benzidine	526
Carbazol	526
Dérivés oxygénés du diphenyle	528
Phényltoluène	529
Dicrésyles	531
NAPHTALINE	533
Chloronaphtalines	535
Bromonaphtalines	537
Nitronaphtalines	537
Dinotronaphtaline	538
Tétranitrobromonaphtaline	538
Naphtylamines	539
Phénynaphtylcarbazol	544
Naphthénédiamines	544
Naphthénétriamines	548
Tétramidonaphtaline	549
Naphtidine	549
Acides naphtylsulfureux	549
Acides naphtalinedisulfureux	551
Acides naphtalinetrisulfureux	555
Acides naphtalinetrasulfureux	556
Acides nitronaphtalinesulfureux	556
Acides nitronaphtalinedisulfureux	558
Acides naphtylaminesulfureux	558
Acides naphtylaminesulfureux substitués	572
Acides naphtylaminedisulfureux	574
Acides naphtylaminetrisulfureux	579
Acides diamidonaphtènesulfureux	580
Naphtols	583
Nitrosonaphtols	586
Nitronaphtols	588
Dinitronaphtols	589
Trinitronaphtols	592

	Pages
Tétranitronaphtol	592
Amidonaphtols	593
Acides naphtolsulfureux	598
Acides amidonaphtolsulfureux	607
Acides naphtoldisulfureux	611
Acides naphtoltrisulfureux	619
Acides amidonaphtoldisulfureux	620
Acides nitrosonaphtolsulfureux	623
Acides thlonaphtolsulfureux	625
Dioxynaphthalines	626
Acides dioxy naphtalinesulfureux	631
Acides dioxy naphtalinedisulfureux	633
Nitrosodioxy naphtalines	634
Trioxynaphthaline	635
Naptoquinones	636
Naphtazarine	638
Méthylnaphtaline	640
ANTHRACÈNE	643
Acides anthracènesulfureux	645
Anthraquinone	647
Acides anthraquinonesulfureux	647
Oxyanthraquinones	649
Dioxyanthraquinones	649
Hystazarine	651
Alizarine	651
Quinizarine	653
Xanthopurpurine	654
Anthrarufine	654
Chrysazine	654
Acide anthraflavique	655
Métabenzodioxyanthraquinone	655
Acide isoanthraflavique	656
Isochrysazine	657
Trioxyanthaquinones	657
Purpurine	657
Anthragallol	658
Flavopurpurine	659
Isopurpurine	660
Oxychrysazine	661
Tétraoxyanthraquinones	661
Hexaoxyanthraquinone	661
Phénylanthracène	663
Fabrication de l'alizarine	663
Nitroalizarine	672
Bleu d'alizarine	673
Bleu d'alizarine S	675
Bleu d'alizarine sulfoconjugué	676
Alizarine S	681
Produits d'oxydation de l'alizarine	682
Phénanthrène	685
Table des brevets	687
Table des planches	709
Table des matières	712

ERRATA

Page 619, lignes 29 et 32, au lieu de *sulfone*, lire : *sultone*.

— ligne 36, au lieu de *naphtosulfonedisulfureux*, lire : *naphtosultonedisulfureux*.

Page 620, ligne 7, au lieu de *naphtosulfone*, lire : *naphtosultone*.

— lignes 16 et 17, au lieu de *naphtosulfonedisulfureux*, lire : *naphtosultonedisulfureux*.

— Ligne 30, au lieu de *naphtosulfonedisulfureux*, lire : *naphtosultonedisulfureux*.



Fig. 1. Cornue verticale pour 25 tonnes de goudron. (*Lunge*)
Echelle de 0^m02 par mètre

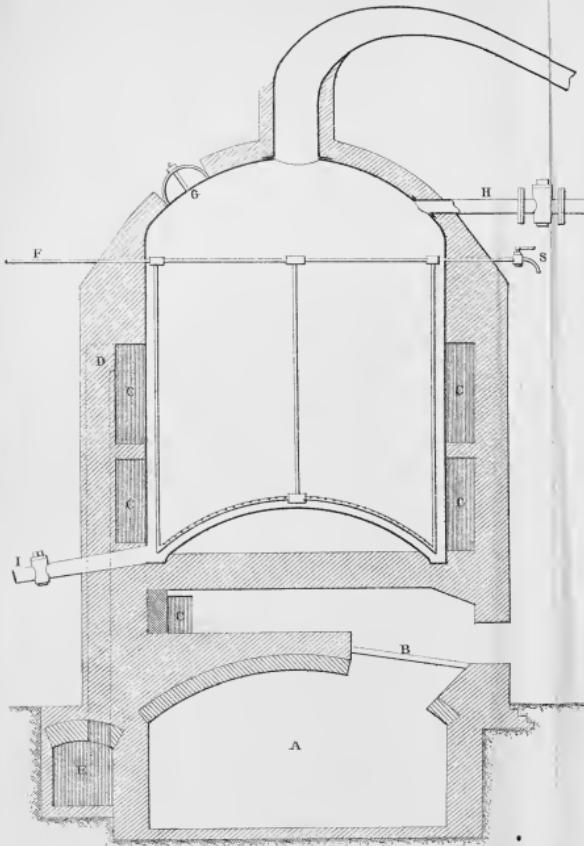


Fig. 2. Coupe au niveau de la grille.
de la cornue verticale (*Lunge*)

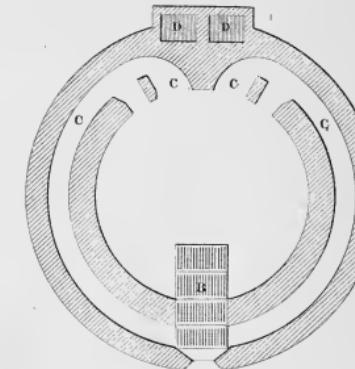
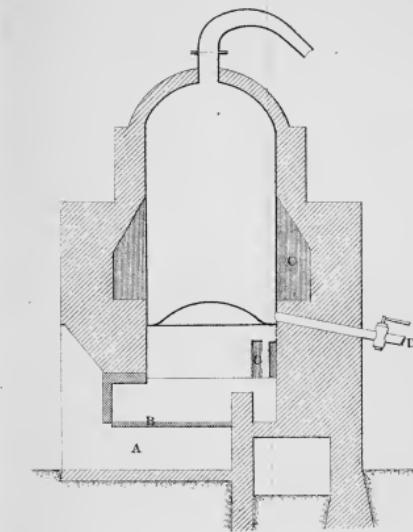


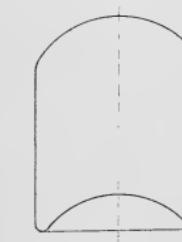
Fig. 4. Cornue verticale à feu nu



Légende, fig. 1.
A Canal d'amoncée de l'air commun pour toute la batterie de cornues.
B Grille.
C Carreaux.
D Sortie des gaz chauds.
E Conduit de la cheminée.
F Amoncée de vapeur d'eau.
G Trou d'homme.
H Tuyau d'amoncée de goudron.
I Tuyau de vidange du bras
S Robinet de niveau

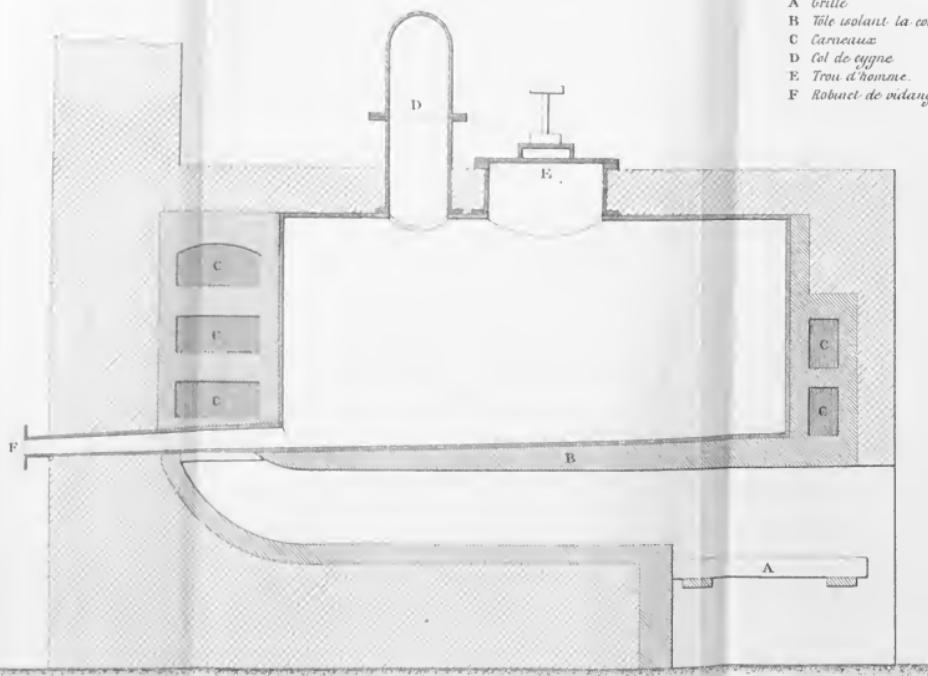
Légende, fig. 4.
A Prise d'air.
B Orifice.
C Carreaux.
D Robinet de vidange.

Fig. 3. Coupe de cornue de la C^{ie} P^{te}



Cornue horizontale à goudron

Fig. 5. Coupe longitudinale



Légende

- A Grille
- B Toile isolant la cornue
- C Carreaux
- D Col de cygne
- E Trou d'homme
- F Rabat de vidange

Fig. 6. Coupe transversale

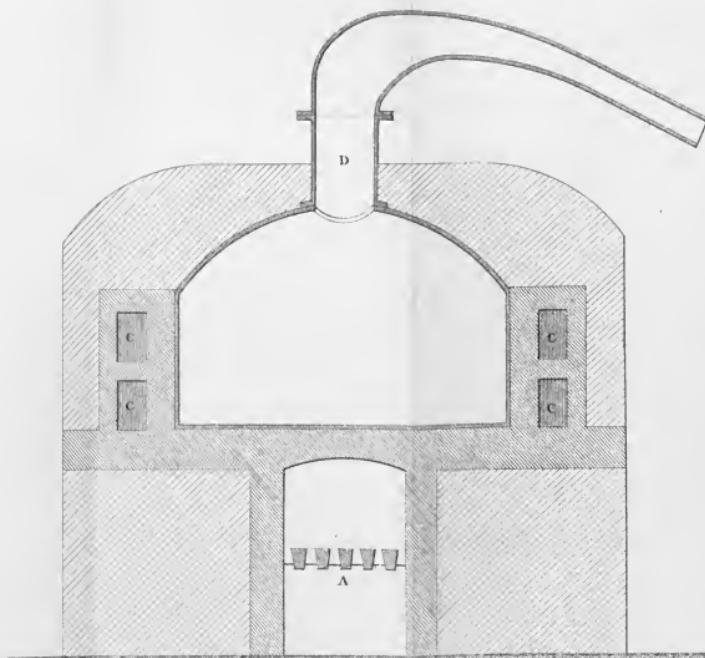


Fig. 7.

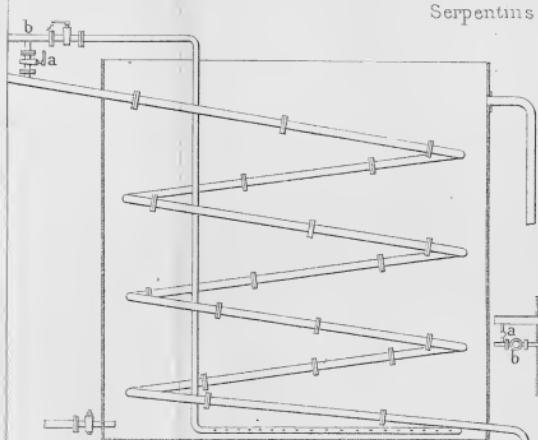
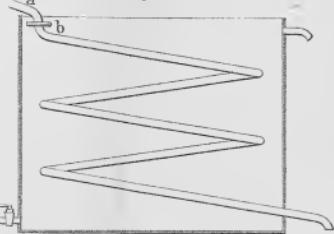


Fig. 8.



Laveur du gaz.

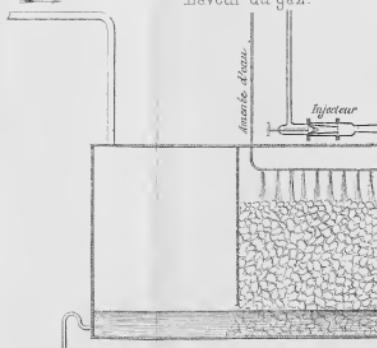


Fig. 10.

Epurateur à oxyde de fer

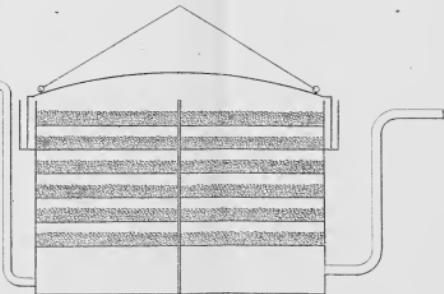


Fig. 11. Presse pour l'anthracène.

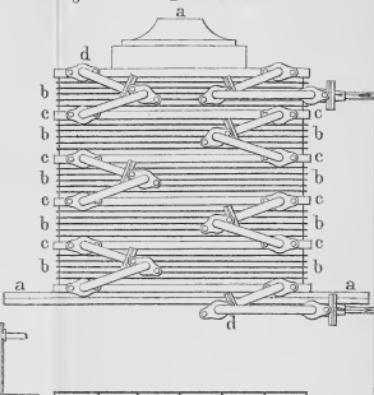
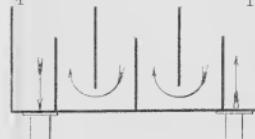


Fig. 12.

Croquis montrant la marche de la vapeur.



Légende

- aaa Plateaux de la presse.
- bbb Marfs en tissu de laine renfermant le mélange de naphtaline, d'anthracène et d'huile (greve greese).
- ccc Plateau en tôle devant être chauffé à la vapeur.
- ddd Tubes articulés pour la conduite de la vapeur.



Légende.

- a Moulin.
- a' Monte charge
- b Réservoir en fer
- c Agitateur mécanique.
- d Tuyau de vapeur
- e Cristallisoirs.
- f Tuyaux distributeurs.
- g Vase
- h Filtre
- i Réservoir souterrain
- j Chaudière
- m Réservoir
- o Chaudière
- p Serpentins
- r Pompe

Fig. 13. Appareil Perkin pour purifier l'anthracène

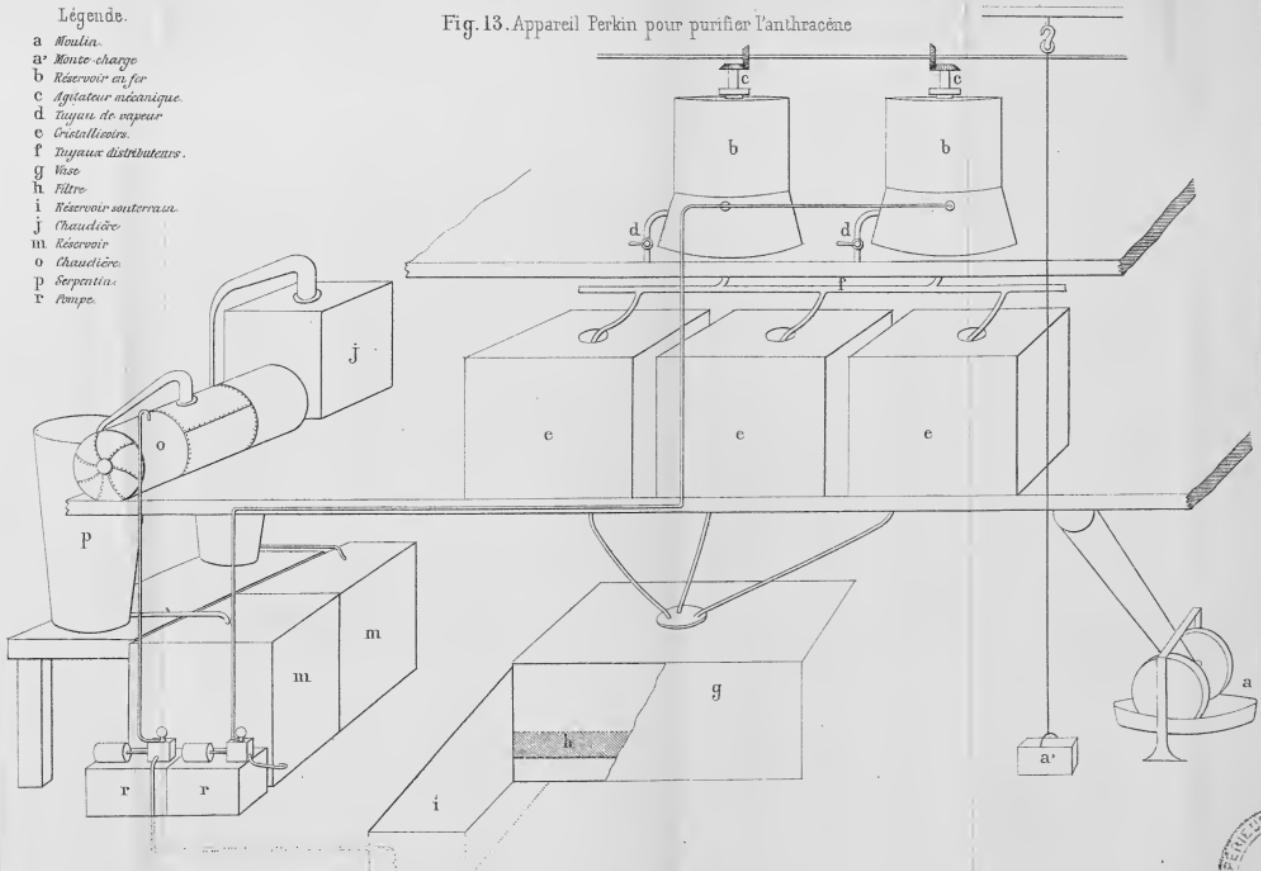
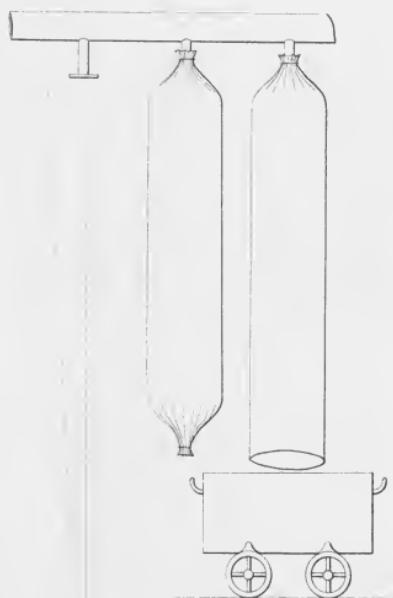


Fig. 14.
Appareil à filtrer l'anthracène



- A Grille
- B Serpentin à surchauffer la vapeur
- C Chaudière à anthracène
- D Grille
- E Trou d'homme
- F Tuyau d'amener des vapeurs
- G Chambre de condensation
- H Pomme d'arrosoir

Appareil à sublimer l'anthracène.

Fig. 15.

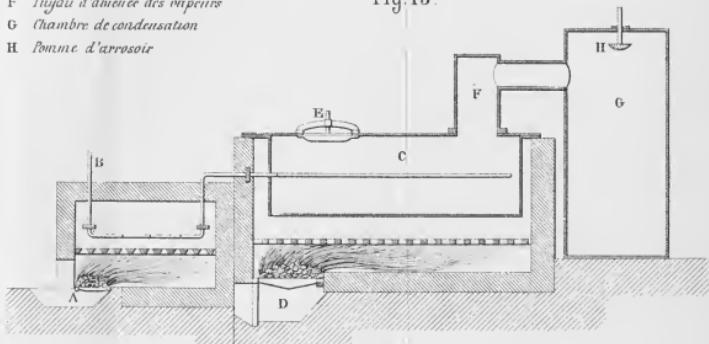
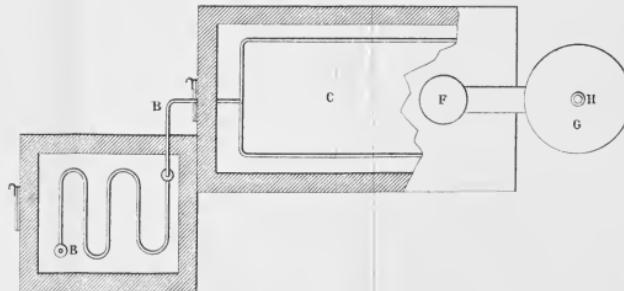


Fig. 16.



Appareil de Behrens pour décomposer par la chaleur les huiles lourdes.

- A Moufle
- B Porte pour le travail
- C Sortie des vapeurs
- D Grille
- E Carreaux
- F Porte pour le nettoyage des carreaux
- G Canal souterrain aboutissant à la cheminée
- H Cheminée

Fig. 18. Coupe transversale

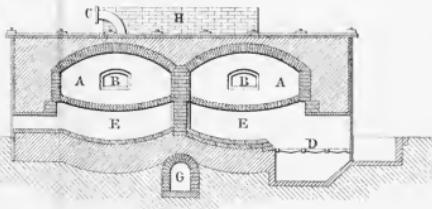


Fig. 20. Coupe à différentes hauteurs

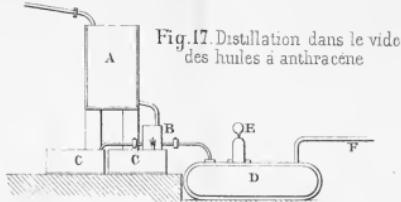
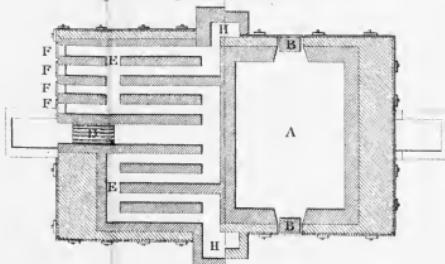
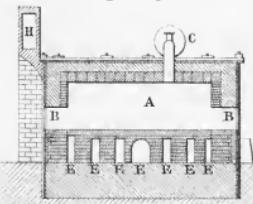


Fig. 17. Distillation dans le vide des huiles à anthracène

Fig. 19. Coupe longitudinale



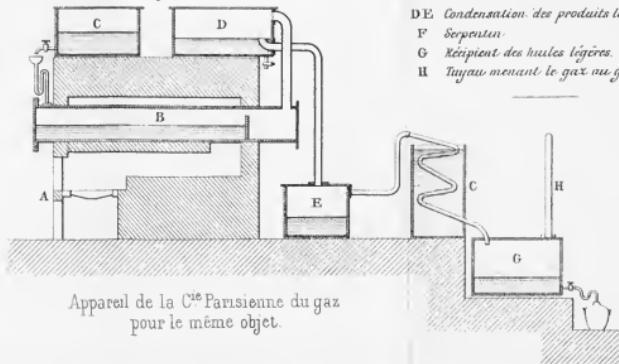
Légende de la Fig. 17.

- A serpentins
- B Distributeur
- C Réservoir à huile moyenne et lourde
- D d'huile à graisse verte
- E Dôme et manomètre
- F Tuyau relié à la pompe à vide

Légende de la Fig. 21.

- A Grille
- B Carreau du genre des cornues à gaz
- C Réservoir d'huile lourde
- D E Condensation des produits lourds et moyens
- F Serpentins
- G Récipient des huiles légères
- H Tuyau menant le gaz ou gazomètre

Fig. 21.



Appareil de la Cie Parisienne du gaz pour le même objet.



Fig. 22. Cuve avec agitateur pour lavage des huiles

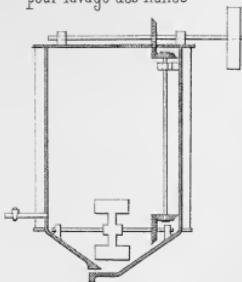


Fig. 23. Cuve en bois doublée de plomb pour lavage à l'acide sulfurique.

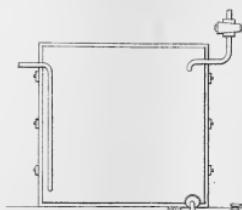


Fig. 24. Appareil Coupiet pour huiles légères.

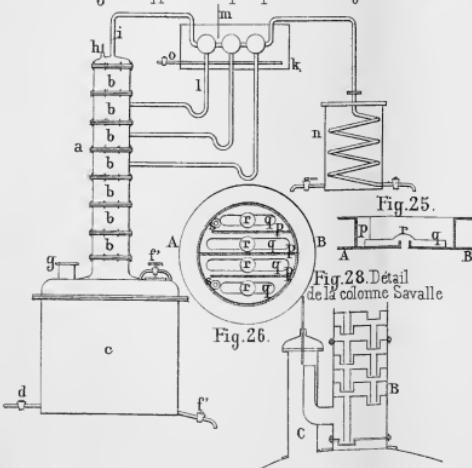


Fig. 25.
Fig. 28. Détail de la colonne Savalle

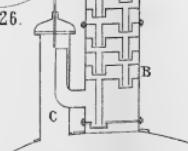
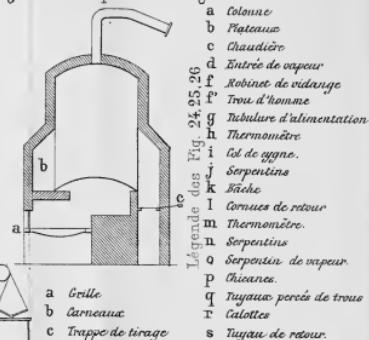


Fig. 26.

Fig. 27. Colonne Savalle.

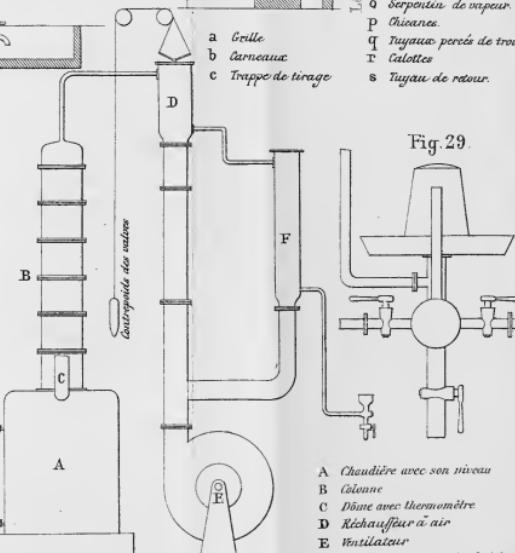
Fig. 30. Cornue pour huiles légères



Légende des Fig. 24 à 30

- a Colonne
- b Plateau
- c Chaudière
- d Entrée de vapeur
- e Robinet de vidange
- f Trou d'homme
- g Tuyau d'alimentation
- h Thermomètre
- i Tuyau de vapeur
- j Serpentins
- k Bâche
- l Cornues de retour
- m Thermomètre
- n Serpentins
- o Serpentins de vapeur
- p Chicane
- q tuyaux percés de trous
- r Calottes
- s Tuyau de retour.

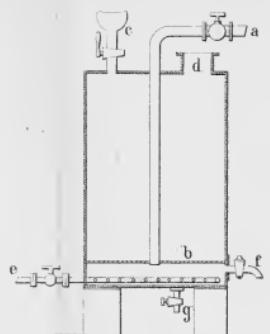
Fig. 29.



A Chaudière avec son niveau
B Couvercle
C Poêle avec thermomètre
D Râcheisseur d'air
E Ventilateur
F Condensateur d'air froid.



Fig. 32. Traitement des huiles à phénol par la soude.



- a Arrivée de l'air comprimé.
 b Plaque perforée pour diviser l'air qui agite la masse.
 c Entonnoir de charge.
 d Trou d'homme.
 e Serpentin de vapeur.
 f Robinet de vidange.
 g Robinet de nettoyage.

Fig. 33. Fabrication du phénol pur.

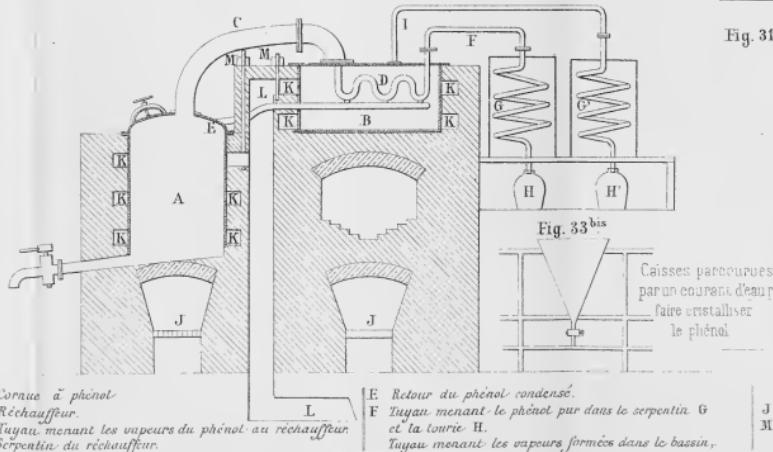
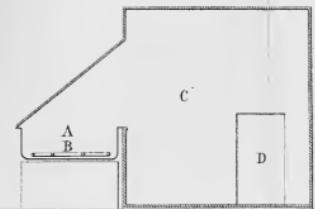


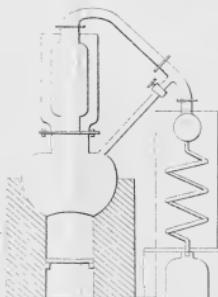
Fig. 34.

Sublimation de la naphtaline.



- A Chaudière carrée longue, 3^m long, 2^m larg, 1^m haut.
 B Serpentin à vapeur sous pression.
 C Chambre de condensation.
 D Porte de déchargeement.

Fig. 31. Appareil Mansfield pour naphthaline.



- dans le serpentin G' et la tonne H.
 J Grilles. K Caneaux. L Cheminée.
 M Vannes pour boucher la communication de chaque four avec la cheminée.



Fig. 40. Appareil à laver le nitrobenzine

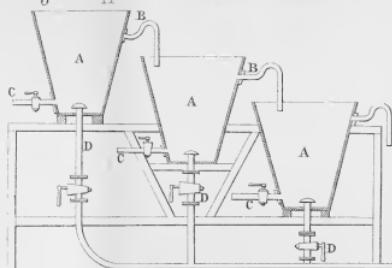


Fig. 35. Appareil à nitrobenzine par nitrate

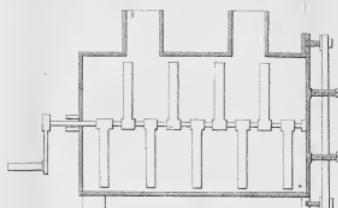


Fig. 39.

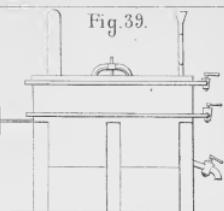


Fig. 37. Appareil à nitrobenzine

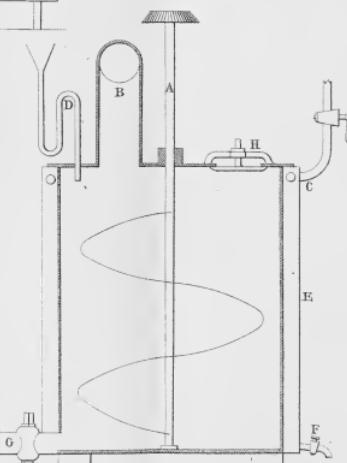
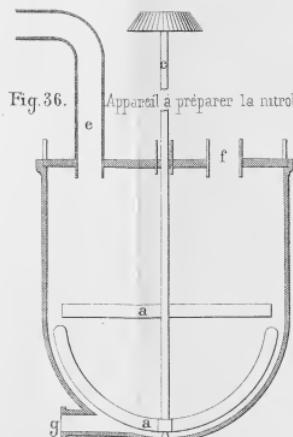


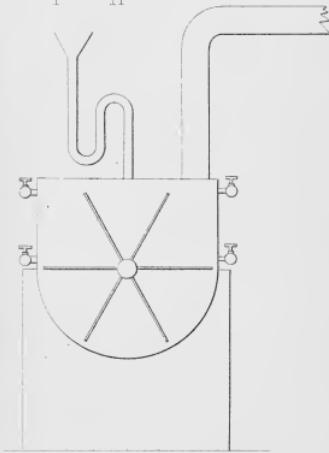
Fig. 36. Appareil à préparer la nitrobenzine



a Palote de l'agitateur
f Trou de charge
g Robinet de vidange
e Départ des vapeurs

A Agitateur à hélice
B Lieu d'aspiration des vapeurs
C Arrivée d'eau froide en plaine
D Automoteur pour les acides

Fig. 38. Coupe de l'appareil horizontal à nitrobenzine



E Bâche
F Robinet de vidange de la bâche
G Robinet de vidange
H Trou d'homme.



Fig. 41. Appareil de Mansfield pour nettoyer la benzine.

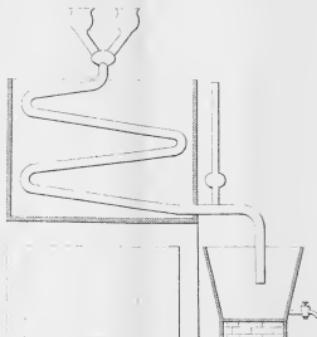
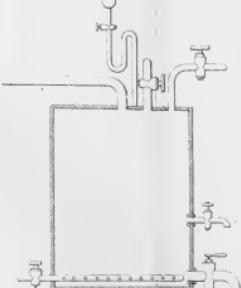


Fig. 42. Cuve à lavage de nitro benzene



a a Tuyaux

b Colonne à plateaux et chute d'eau

c Regard

Fig. 44. Cuve à aniline

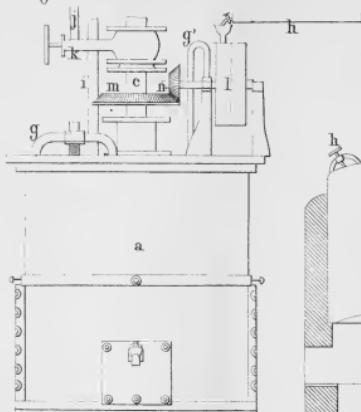
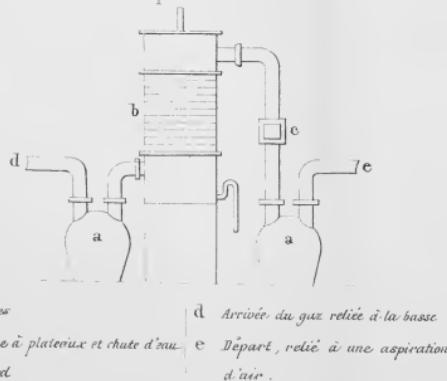


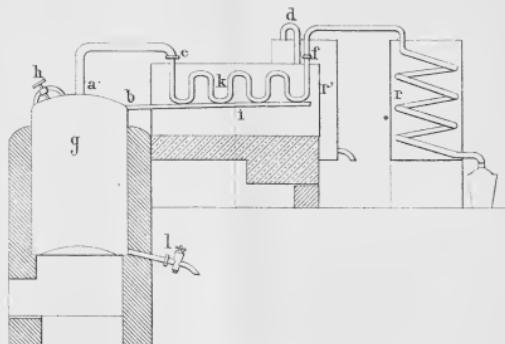
Fig. 43. Colonne de Lunge pour absorption de vapeurs nitreuses.



d Arrivée du gaz reliée à la basse

e Départ, relié à une aspiration d'air.

Fig. 45.



Appareil à rectifier l'aniline

Légende.

g Cuve

l Robinet de vidange

h Trou d'homme

a Col de cygne

b Verseur

i Cylindre réchauffeur

ekf Serpentin

r Serpentin condensateur

d Ouverture du réchauffeur

r' Serpentin condensateur



Autoclave servant à la préparation des bases méthyliques de l'aniline

Coupe ab. Elévation

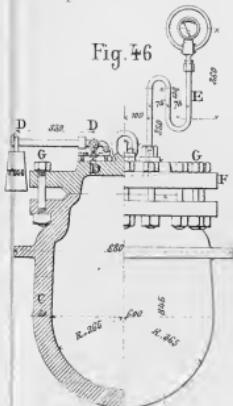


Fig. 46

Fig. 49.

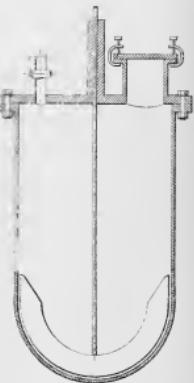
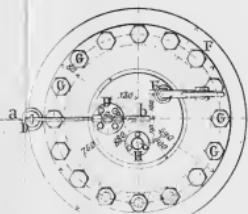


Fig. 47. Plan



- C Pièce de l'autoclave en fonte émaillée
- DD Souape
- E Manomètre
- F Couvercle de l'autoclave fixé par les boulons GG
- GG Boulons
- H Robinet purgeur.

Fig. 50.

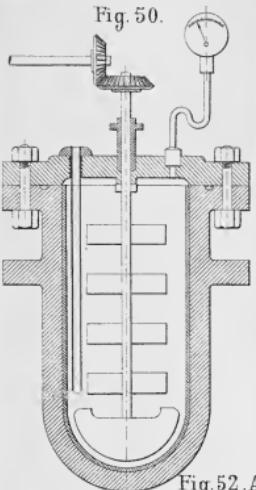


Fig. 51.

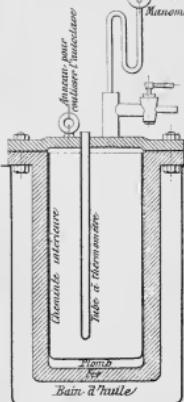


Fig. 52. Autoclave

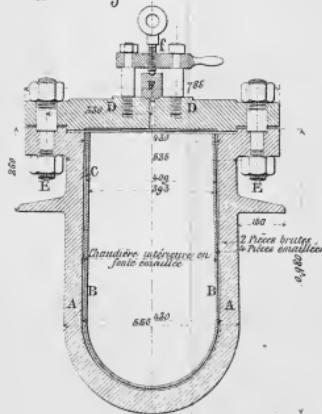


Fig. 54. Phénol bromé.

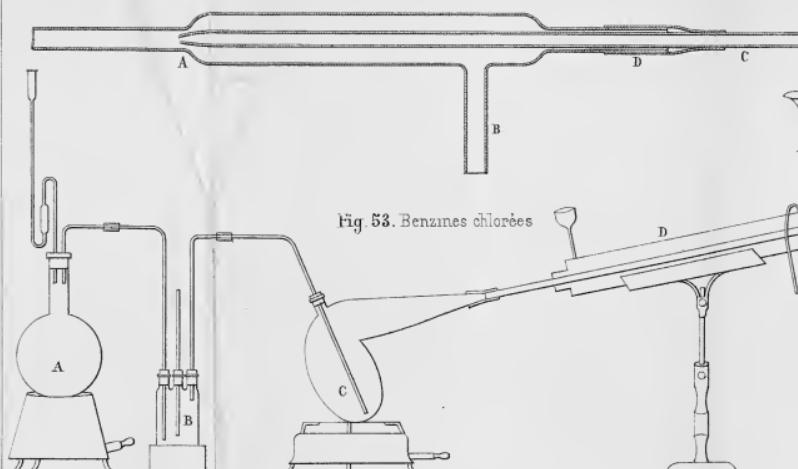


Fig. 55. Appareil à méthyliser par le chlorure de méthyle.

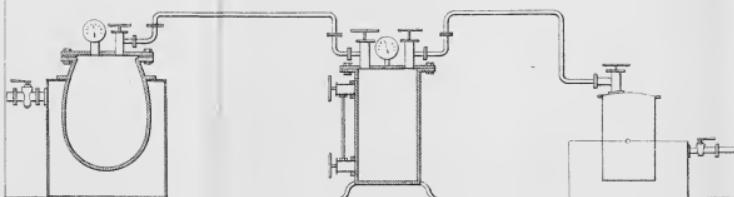


Fig. 56. Toluène bromé

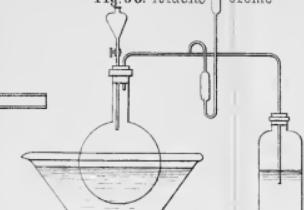
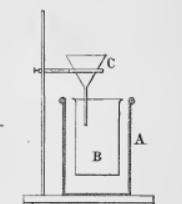
Fig. 57.
Benzines chloronitrées.

Fig. 58.

Appareil pour la fabrication
du Nitrate de Méthyle

Coupe verticale en travers

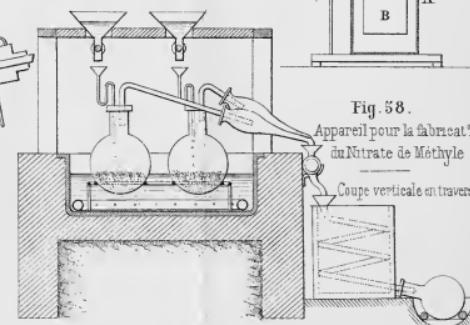
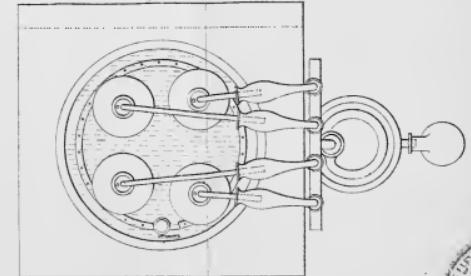


Fig. 59.



Appareil d'épuisement pour le rouge d'aniline.

Fig. 60.

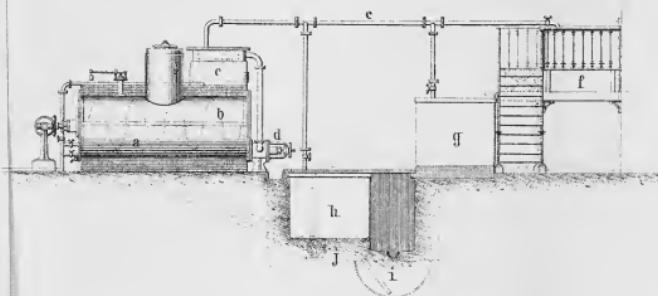


Fig. 61.

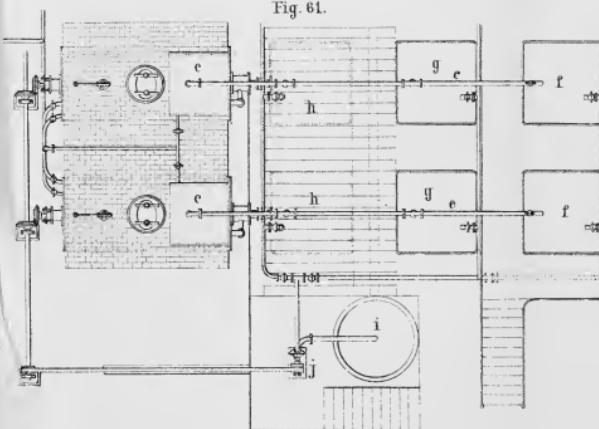


Fig. 63

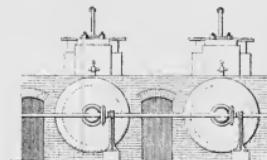


Fig. 62

Fig. 6E

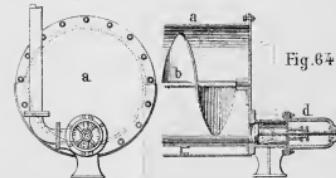


Fig. 64

Echelle des Ensembles

Echelle des Détails.



Fig. 66.

Chambre d'oxydation pour le violet de méthylène.

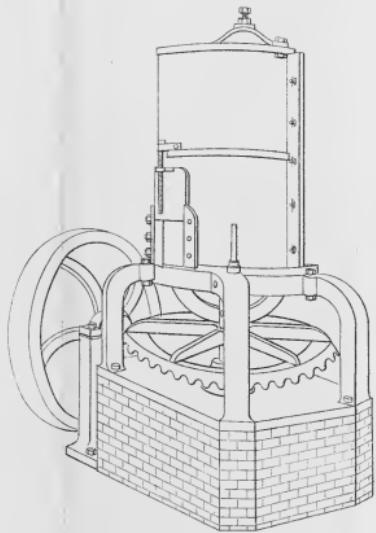


Fig. 67.

Chaudière à fusion alcaline.

